非晶态固体物理学

[美] R·泽仑 著
黄畇 等译 章立源 校

北京大学出版社



非晶态固体物理学

〔美〕R. 泽仑 著

黄 昀等 译

章立源 校



北 京 大 学 出 版 社

内 容 简 介

本书以生动的语言、清晰的物理图象、丰富的实验资料简明扼要、深入浅出地阐述了非晶态凝聚物质的有关理论，并介绍了近年来这一领域的最新发展及其应用. 全书共分六章：非晶固体的形成，非晶的形态学，无序的几何和拓扑，硫系玻璃及有机高分子，逾渗模型及光学性质和电学性质

本书可作为固体物理、材料科学、物理化学、高分子化学等有关专业的本科生、研究生的教科书和教学参考书，也可供上述领域的科技人员参考.

Richard Zallen
THE PHYSICS OF AMORPHOUS SOLIDS
A Wiley-Interscience Publication, 1983

非晶态固体物理学
〔美〕R. 泽仑 著
黄 昀等 译
章立源 校
责任编辑：周月梅
*
北京大学出版社出版
（北京大学校内）
中国科学院印刷厂 印刷
新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售
*
850×1168 毫米 32 开本 11.25 印张 260 千字
1988 年 1 月第一版　1988 年 1 月第一次印刷
印数：00001—5000 册
ISBN 7-301-00290-4/O-053
定价：3.10 元

前　　言

（为中译本而作）

承蒙北京大学的黄昀和她的同事翻译本书，著者深感荣幸．非晶态固体是饶有兴趣且很重要的材料，我希望中国的青年科学家在研究这些引人入胜的固体材料时会找到乐趣．我也很高兴能有机会为发展美中两国科学界之间日益增长的联系作出贡献．这种关系的发展将使双方受益，并有利于世界的和平和繁荣．

R．泽仑

1986 年 3 月于弗吉尼亚州布莱克斯堡

Author's foreword for the Chinese edition of THE PHYSICS OF AMORPHOUS SOLIDS

I am delighted that Huang Yun and her colleagues at Peking University have honored me by translating my book. Amorphous solids are interesting and important materials, and I hope that young scientists in China will find pleasure in learning about these fascinating solids. I am also pleased to have the opportonity to contribute to the growing communication which is developing between the Chinese and American scientific communities. This development will benefit everyone, and it will enhance the prospects for a peaceful and prosperous world.

Richard Zallen

Blacksburg, Virginia

March, 1986

译者前言

非晶态物理学是凝聚态物理的一个极为重要、十分活跃的前沿。由于其巨大的潜在应用前景及丰富的物理现象，它已引起人们日益广泛的重视。面对这一迅速发展的新领域，急需一本综合性强又深入浅出的书。 R. 泽仑教授的《非晶态固体物理学》正好满足了这一要求。该书取材广泛，内容新颖;物理图象直观清晰，概念阐述简明透彻，文笔流畅，饶有风趣，不失为一本极好的入门书。

在彭桓武先生的推荐与倡导下，我们北京大学物理系的几位同志，于 1985 年春组织了一个讨论班，对该书作了系统的介绍。具体分工如下，第一、二章：戴道生;第三章：黄昀;第四章：林宗涵;第五章：章立源;第六章：戴远东。讨论班结束后，应听众的要求，决定将该书翻译出版。基本上由原讲授的同志承担相应各章的翻译工作，但因章立源同志负责校阅，故第五章由林宗涵译出，另第二章由童莉泰译出。在本书翻译过程中，方瑞宜同志曾给予大力协助，在此表示感谢。

由于时间仓促，我们的水平有限，不妥乃至错误之处一定不少，诚恳期待来自广大读者的批评和指正。

特别应该指出的是，本书中某些固体物理和统计物理领域的新名词的译法，均采用了“中国物理学会名词委员会” 1986 年的订名(这些订名将陆续发表在 1986 年底与 1987 年初的“物理”杂志上)，其中有些译名可能与目前流行的译名不同，“中国物理学会名词委员会”希望通过本书来推广这些新的订名。

译　者

一九八六年十月

序 言

传统的固体物理学系指晶体物理学．在凝聚态物理学的标准教科书中，固体性和晶体性是作为同义词来对待的．然而，近年来非晶固体已成为固体物理学研究中最活跃的领域之一．在非晶固体中，原子的排列丝毫没有长程序的痕迹．这类材料称为非晶态固体或玻璃，对它们的物理和化学性质的研究所取得的进展受到了科学界广泛的重视，三位科学家（N. F. Mott, P. W. Anderson 和 P. J. Flory）也因而获得了诺贝尔奖． 尽管关于非晶态固体已经发表了一些非常好的近期的研究总结，而且这类文章还在不断出现，但却几乎没有为非专家和学生写的材料．本书的目的在于对这一吸引人的题目提供一个教学参考书，希望能作为入门者的向导．在内容深度的掌握上，本书的大部分适合于纳入研究生第一年的固体物理教程．

物理上，非晶态固体吸引人的地方主要就在于：必须不依靠基于晶态固体周期性的数学定理（布里渊区，布洛赫态，群论选择定则等）达到对它们的科学的认识．同时，对非晶态固体，某些老的方法仍然有用（最突出的是着眼于短程序的化学键的观念）．这一挑战主要靠某些新的理论方法（如定域理论和逾渗）来对付．从另一观点看来，着力研究非晶态固体的主要兴趣在于这种材料技术上的重要性．例如，应用于通讯中的超透明的光导纤维，静电复印及太阳能电池中的非晶态半导体，作为结构材料在日常生活中到处都用的有机玻璃等等．关于应用将在本书第一章及最后一章中论及．

第一章讨论一些总的方面，包括固体中长程序的非必要性，非

晶态固体形成的方式，液态↔玻璃转变的唯象理论，以及对技术应用的简单概述．第二、三章广泛地讨论各种不同类型的非晶态固体的结构问题．非晶态固体的原子尺度的结构是它的许多难以理解的重要性质之一，因此必须花大力气去获得有关结构的信息．已经提出了一些随机几何模型，包括对简单金属的无规密堆积模型，和用于共价键玻璃的连续无规网络模型，可以成功地描述这些固体的拓扑无序结构．第四章较深入地介绍了逾渗理论．逾渗理论是一个强有力的统一模型和极好的数学工具，它可以显示表征强无序系统的许多理论方法的思维模式，诸如：对统计分布的强调，定域↔退定域临界点，标度行为，以及对维数的依赖性等．因此，逾渗理论对于研究非晶态固体中的物理现象极为有用，这在本书后一部分将充分体现．此外，逾渗模型也饶有趣味，这是第四章具有相当篇幅的另一原因．在逾渗模型的框架下，相变的标度理论变得极为清楚．标度的概念在本书中重复出现了几次，分别联系着高聚物结构（§ 3.10），逾渗（§ 4.5），逾渗的政治类比（§ 4.8），以及电子的定域（§ 5.7）．最后两章讨论非晶态固体的物理性质，涉及的题目包括玻璃化转变，非晶态半导体中的安德森定域和迁移率边，与电子激发和振动激发相联系的光学性质，金属玻璃和半导体玻璃的电性质，以及用于电子结构和对其性质的技术控制的化学键方法等等．

我对非晶态固体物理学的兴趣，是我过去几年中在施乐-韦伯斯特（Xerox Webster）研究中心那样一个激励人的环境中发展起来的．该实验室对这一领域作出了许多重要的贡献．我感谢施乐的许多同事，尤其是 Harvey Scher，Michael Slade 和 Bernard Weinstein，我们曾在一起愉快地工作，研究非晶态固体的各种各样的问题．另外，我希望感谢 David Adler，William Paul 和 Jan Jauc 多年来的许多有益的讨论．我还要感谢 Theresa Kusse 和 Nancy MacDonald 在准备书稿中所给予的极干练和友好的帮助，Lande

Monjé 对本书许多图的精彩的艺术加工，以及 John Wiley 出版社的 Beatrice Shube 的耐心的鼓励。最后，我要特别感激我的妻子 Doris，没有她的支持是不可能写成本书的。

理查德·泽仑

1983 年 4 月于纽约罗彻斯特

目　录

第一章　非晶态固体的形成

§1.1　冻结成固态：玻璃的形成与晶化

首先假定(这个直率的假定乍一看来并不像有坏处，所需的一些讨论将在1.3节中给出。)，我们都了解"固体"这个术语是什么意思。在一个熟知类型的设想实验中(为了从概念上分析在固体表述中所涉及的能量问题，常常求助于它)，设想起始是大量孤立的原子集合，它们从彼此相距无穷远而逐渐相互聚集，直至到达固体的实际原子间距为止。与这个理想实验最紧密对应的现实的实验包括冷却物质的蒸汽直到凝结成液态，然后进一步逐渐冷却此液体直到它固化。对于一定量的物质，这种实验的结果可以表示为体积对温度的 $V(T)$ 曲线，如同在图1.1中简示的那样。

图1.1应该从右向左看，因为在淬火(降温)实验过程中，时间向那个方向流逝。在 $V(T)$ 曲线上一个明显的折断或弯曲标志着随温度的下降发生了相变。在沸腾温度 T_b，首先发生气体(它的体积仅由实验的封闭容器的大小所限定)凝结成液相(体积完全确定，但是形状由容器决定)。接着，继续冷却使液体的体积以连续的方式减小，光滑的 $V(T)$ 曲线的斜率定义了液体体积的热膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ (假定实验在低压下进行，$p \approx 0$)。最后，当温度足够低时，发生液体→固体的转变(液态氦除外，在没有压力的条件下，当 $T\to 0$ 时它仍然保持液体)。然后，固体一直保持到 $T=0$。固体的特征由 $V(T)$ 曲线的小斜率来表征，这相应于膨胀系数 α 的低值(相对于它的液相)。

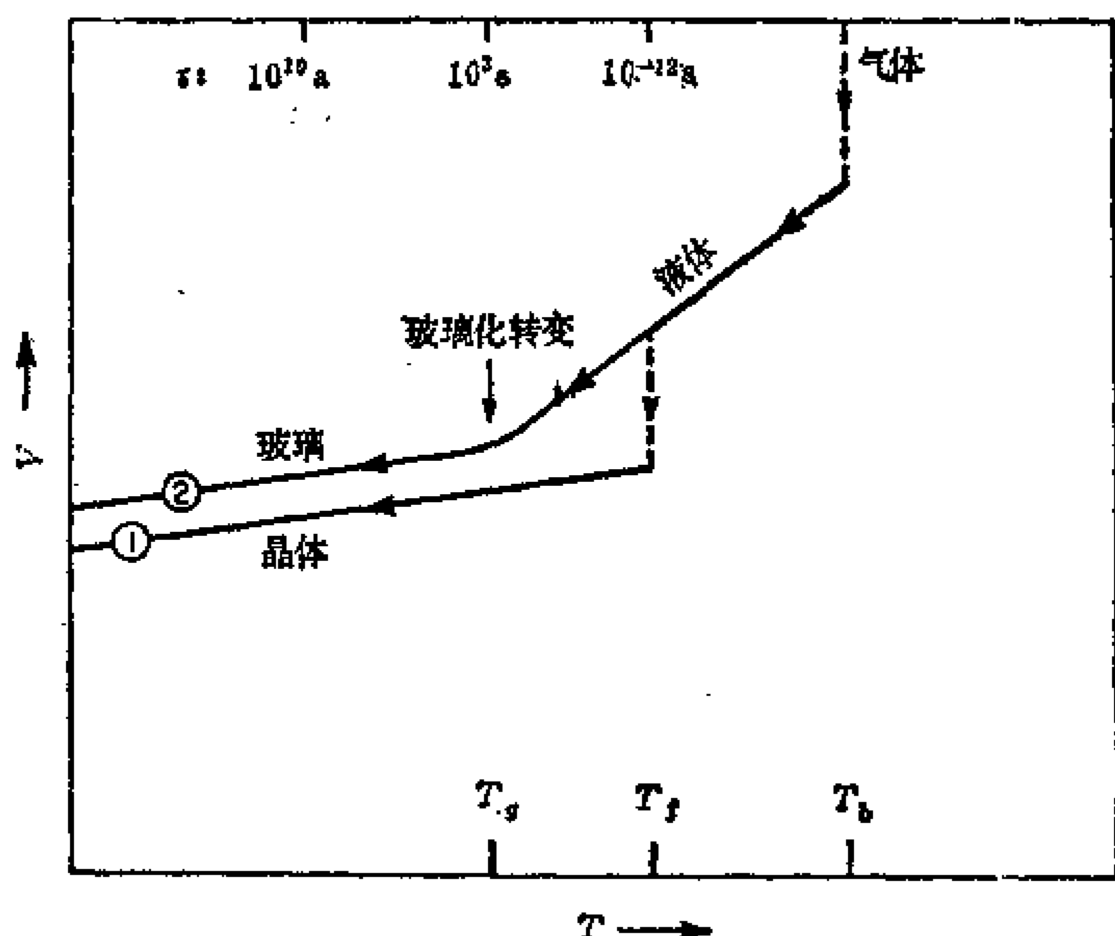


图 1.1 原子的集合体凝聚成固态的两种普通的冷却途径．路径①是到达晶态的途径；路径②是到达非晶固态的快淬途径．

液体可以用两种方式固化：

1．不连续地到晶态固体，或者

2．连续地到非晶态固体(玻璃)．

在图 1.1 中，用①和②相应地标明从这两种完全不同的固化情况得到的两种固体． 情况①发生在温度 T_f——凝固点(或熔点)．液体→晶体的转变可由晶态固体的体积突然收缩，$V(T)$ 上的不连续来标明．在足够低的冷却速率下进行的淬火实验中，这是经常采取的到达固态的路径．但是，在足够高的冷却速率下，发现大多数物质改变它们的行为，而遵循路径②到达固相．在经过 T_f 时没有发生相变，而且液相一直保持到较低的温度 T_g．在这里实现了第二种固化的情况．这种液体→玻璃的转变发生在玻璃

化转变温度 T_g 附近一个狭窄的温度区间内。这里不存在体积的不连续性，而代之以 $V(T)$ 变弯以获得小的斜率(与晶体的类似)，这小斜率表示出固体的低热膨胀系数的特征。

晶体和玻璃都是真实的固体，而且都具有固态的基本属性(1.3 节)。它们的基本区别在于它们微观的原子尺度结构上的基本性质。在晶体中，原子的平衡位置形成一个平移的周期阵列．这种原子的位置显示出长程序．在非晶态固体中没有长程序；原子平衡位置的阵列是极其无序的．对于晶体，原子尺度的结构最初已从衍射实验的结果中确切知道了，而且它提供了分析诸如电子的和振动激发的特性的基础．对于非晶态固体，这种原子尺度的结构本身就是十分神秘的．本书有几章将专门讨论玻璃的结构．在 1.3 节和图 1.6 中将给出简洁的说明．

在此对术语加以注释是适宜的．**非晶态固体** (amorphous solid) 这个术语是一个一般的术语，它适用于如上述的原子排列没有周期性的任何固体．**玻璃** (glass) 这个术语习惯上被定下来用于实际上由淬火熔体法制备的非晶态固体，如图 1.1 中②所示。因为，如在 1.2 节中讨论的，除了熔化-淬火法以外，还有其它制备非晶态固体的方法，玻璃(在习惯的用法上)是受较多限制的术语．在本书中，将不遵守那种历史上的区分，因此这两个术语将被当作同义词．(“历史上的”用在这里有两层意思，因为这种区分本身还涉及固体的历史，即固体的制备方法．)这样做不仅便于讨论，因为“玻璃” (glass) 是一个单词，而“非晶态固体” (amorphous solid) 是两个单词，将“玻璃”与“晶体”对应(代替“非晶态固体”对应于“晶化固体”)也是便利的．有时在文献中代替非晶态固体的其它术语是非晶化的固体 (noncrystalline solid) 和玻璃固体 (vitreous solid)．

图 1.2 表示了聚醋酸乙烯酯有机玻璃 ($CH_2CHOOCCH_3$) 的液体→玻璃固化转变附近的细节．数据表示出两种不同冷却速率

得到的 $V(T)$ 曲线的结果，并发现观察到的玻璃转变温度 T_g 与实验进行的冷却速率有关。这是玻璃转变特有的**动力学**方面。在图 1.2 中，这两条 $V(T)$ 曲线用两个实验的时间尺度来标明，上面的曲线是 0.02h，下面的曲线是 100h。在这些特定的实验中，标明的时间是指：从把样品由远高于 T_g 的一个固定的起始温度淬火到温度 T 所用的时间。把时间改变了 5000 倍的效果是，使 T_g 仅仅改变了 8K。因此这个效果是小的，但是十分真实。

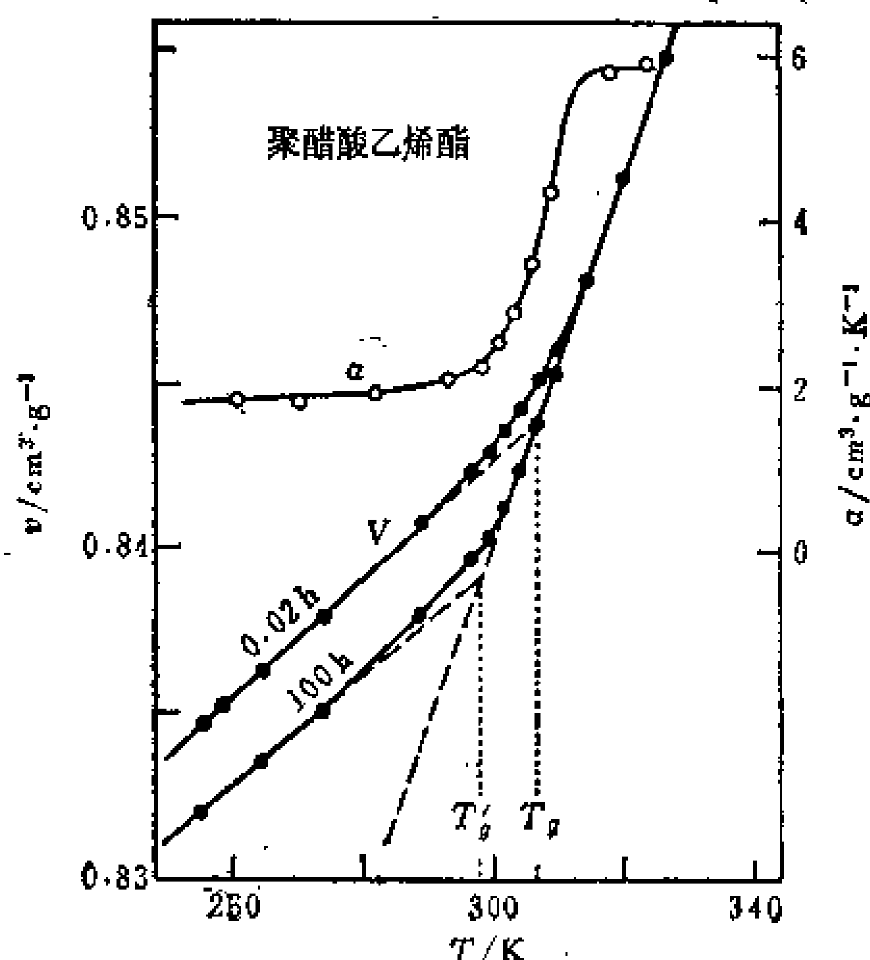


图 1.2　有机材料在玻璃转变点附近的体积对温度的冷却曲线。给出了两种差别很大的冷却速率的 $V(T)$，热膨胀系数 $\alpha(T)$ 是对快冷曲线（0.02h）的。$V(T)$ 上的虚线和在 $\alpha(T)$ 上相应的台阶，标志着发生了液体→玻璃的转变（引自 Kovacs，Hutchinson 和 Aklonis，1977 年）。

用 $\dot{T}$ 表示平均冷却速率 $-\overline{dT/dt}$，测量的时间尺度使实验上观测到的液体→玻璃的转变温度受到轻微的影响，这种轻微影响

可以用把 T_g 写作 $T_g(\dot{T})$ 表示出来。这种弱的函数关系可以近似为一个对数。典型的情况是，$\dot{T}$ 改变一个数量级的大小引起 T_g 改变几 K。

当冷却过程较长时，T_g 移向较低温度的原因在于典型的分子弛豫时间 τ 与温度有关。（形容词"典型的"反映了实际上存在弛豫时间谱的事实；τ 可以看成是那个分布的几何平均。）量 $1/\tau$ 表征凝聚系统的分子位形（原子尺度的结构）适应它本身温度变化的速率。在冷却过程中，这个量发生了巨大的变化。这种引人注目的变化，在图 1.1 的上方粗略地用数量级标出来了，其中 τ 的值与三个温度——T_f，T_g 和远低于 T_g 的温度（比如说 T_g-50K）相对应。结构重排的响应时间可以从在 T_f 的 $10^{-12}s$ 的数量级增加到在 T_g-50K 的 $10^{10}a$（这是宇宙的年龄）。（τ 在高温下是能够从实验上去接近的，在这温度下它与液体的粘滞系数粗略地成反比。在低温下，固体中的 τ 是间接推导得出的。）

处在熔点附近的液体，和远低于"玻璃点"的玻璃之间的温区内的 τ 值，迅速地和连续地变化了 30 个数量级的大小。当 T 在 T_g 附近的区间变化时，$\tau(T)$ 成为可以与测量的时间尺度比拟（典型地为 10^3，允许有一个或两个数量级的小误差）。当 T 低于 T_g 时，τ 就变得比任何实验上可能的时间大得多，所以物质将失去重排与温度下降相协调的原子位形的能力。这些原子被冻结到十分确定的位置（即它们振动的平衡位置），这位置与它们在 T_g 所具有的位形相对应。现在很容易了解在图 1.2 中，为什么延长了实验的时间尺度（即减慢冷却速率 $\dot{T}$）就会降低观测到的玻璃点 T_g：如果用了较长的实验冷却时间 t，那就必须降低温度 T 使满足 $\tau(T)>t$ 的条件，以便使原子冻结成保持非晶固态的位形。要注意到，T_g 随 t 的缓变关系只是 T_g 对极陡函数 $\tau(T)$ 有严重影响的另一方面。

在使用的 T_g 的定义中，动力学效应起着明显的作用，通常认

为观测到的液体↔玻璃的转变，是相应于 $t\to\infty$，$\dot{T}\to 0$ 极限的基本热力学转变的证明。在 1.4 节中给出了这个问题的一些实验证据，而玻璃转变的理论——它已是凝聚态物理学中的难题之一——将在第四章中讨论。

在图 1.2 中，除表示出在 T_g 附近比体积（密度的倒数）发生了什么变化以外，也包括了有关的热力学的变化，即膨胀系数 α。在 T_g 附近，α 这个量出现一个很确定的"台阶"，与 $V(T)$ 的斜率变化相对应。T_g 的其它热力学方面的问题将在 1.4 节中讨论。

关于术语"凝固点"（freezing）和"熔点"（melting）应作说明。这两个术语通常被限定在对沿着图 1.1 上的路径 ① 在 T_f 发生的两个方向(←和→)上物质可能经历的晶体↔液体的转变。本书将持此惯例。但是，这两个术语也应能描述沿图 1.1 上的路径②在 T_g 发生的转变。对于玻璃↔液体的转变，T_g 表示过冷液体的凝固温度(在←方向)。在另一方向(增加温度的方向→)，T_g 表示**玻璃熔化**的温度。

§1.2 非晶态固体的制备

长久以来，人们一直认为只有为数不多的材料能够制备成非晶态固体，通常把这些"特殊"物质(例如，氧化物玻璃和有机高分子化合物)称为"玻璃态固体"。这种看法是错误的，现在已经认识到"玻璃形成的能力"几乎是凝聚态物体的普遍性质。非晶态固体是到处可见的。表 1.1 给出了一些非晶态固体，并且还给出了它们的成键形式。玻璃化转变温度分布在一个较宽的范围内。

正确的观点(例如 1969 年 D. Turnbull 在评述文章中表述过的那样)是：**如果冷却得足够快和足够低，几乎所有的材料都能够制备成非晶态固体**（"快"和"低"将在下面说明）。近年来，由于大量的各种各样的非晶态固体的制备成功，这个观点已经被有力

地证实了。其中金属玻璃是最突出的，它提供了非晶态凝聚物体到处存在的最明显的证明。因为金属容易形成结构上简单的材料(在晶态中多种形式的密堆积结构)，玻璃化金属种类的迅速增多，是一个非常重要的发展。传统的"玻璃制品"，在分子尺度范围内已是相当复杂的材料，例如由聚合物链组成的有机玻璃，这些链具有庞大的悬挂侧基。金属被认为是太简单了，以致于不能形成玻璃。

表 1.1 有代表性的非晶态固体，它们的成键形式，和它们的玻璃化转变温度

玻璃	成键	T_g/K
SiO_2	共价键	1430
GeO_2	共价键	820
Si, Ge	共价键	—
$Pd_{0.4}Ni_{0.4}P_{0.2}$	金属键	580
BeF_2	离子键	570
As_2S_3	共价键	470
聚苯乙烯	聚合键	370
Se	聚合键	310
$Au_{0.8}Si_{0.2}$	金属键	290
H_2O	氢键	140
C_2H_5OH	氢键	90
异戊烷	范德瓦尔斯键	65
Fe, Co, Ni	金属键	—

图 1.3 示出了一种可以达到形成金属玻璃所需的高速冷却的有效技术——大家熟知的**熔态旋淬法**。一股热的熔化的金属喷向正在快速转动着的铜辊的表面，该铜辊保持在冷却状态(室温或室温以下)。液态金属被甩成薄膜，大约有 50μm 厚(50μm = 0.05mm)。因为膜非常薄，又因为它与一个巨大的散热装置紧密地接触，还因

为金属具有高的导热性，所以液体冷却和固化得非常快。在大约1ms 内温度下降了大约1000K，也就是说 $\dot{T} \approx 10^6 K/s$。这种金属玻璃的固体膜以每分钟超过1km的速率甩离转子，成为连续的薄带。

于是，在制备非晶态固体的过程中，成败的关键是淬火速率。一种给定的材料可以经过在图1.1中示出的两种途径之一固化。一旦液体的温度低到 T_f，它可以采取路径①到达固态和晶化。但是晶化需要时间。必须形成晶化中心（这个过程称为形核过程），然后沿着晶体和液体的界面向外生长。在液体以限定的速率冷却的情况下，在 T_f 以下，液体可能采取沿着从较高温度平滑地延续的 $V(T)$ 曲线降温。在 T_f 和 T_g 的温度区间内，液体相应地是过冷的或超冷的(这种过冷液体毫不含糊地仍然是液体，这一点决不能像在少数文章中那样错误地把它与玻璃混淆起来)。如果在发生晶化所需的时间之前，它的温度能够降到低于 T_g，那么过冷液体就固化为玻璃，而且基本上一直保持在这种形式。

因此，玻璃形成物是避开了晶化的物体。采用快速越过 T_f 和 T_g 之间的危险温区，避开通向晶态的道路，并到达低于 T_g 的非晶固态的安全区。在 $T_g < T < T_f$ 的整个温度区间内，这种液体是处于形成晶核和晶核长大的"危险之中"的。早期人们认为，要制备成非晶态固体材料，那就必须冷却得"足够快"和"足够低"。"足够低"的意思是，必须淬火到 $T < T_g$，"足够快"的意思是，穿过 $T_g < T < T_f$ 温区的时间必须如此短，以致不能发生晶化。在整个材料中，液体→玻璃的转变均匀地发生，这与晶化的复相过程相反(固相团在液体中突然出现，然后长大)。当材料足够过冷的时候，除了受到晶化的干扰以外，在任何液体中都可以观察到这种转变(也就是说，所有液体都可以形成玻璃)。

对许多材料来说，"足够快"的含义是它的淬火速率远远低于在图1.3中引用的降温速率（$\dot{T} \approx 10^6 K/s$）。与淬火成金属玻璃

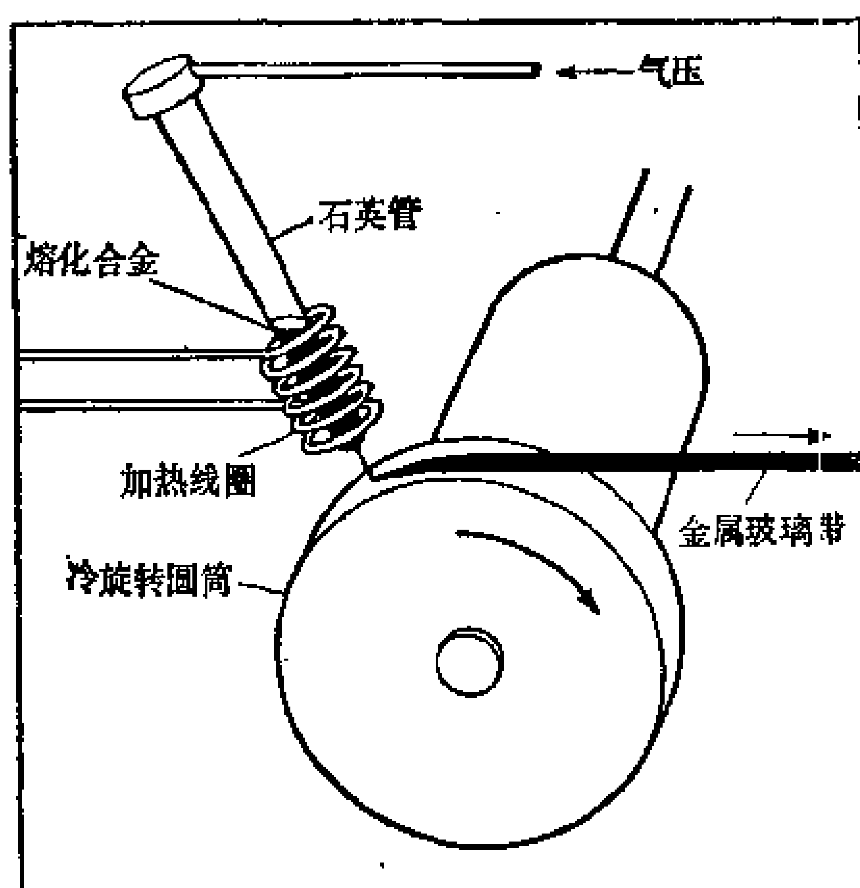


图 1.3 金属玻璃的熔态旋淬法. 非晶态金属的固体薄带以每分钟超过 1 km 的速率甩出（引自 Chaudhari, Giessen 和 Turnbull, 1980 年,版权（1980 年)归 Scientific American 公司所有，享有全权,经允许后方可使用).

的时间为 1ms 的情形不同,淬火硅酸盐玻璃的时间可以长得多,例如做成 Palomar 山望远镜的坚硬的带有骨架的盘，花了八个月的时间，相应的降温速率 $\dot{T}$ 为 3×10^{-5}K/s. 制备那种可用低 $\dot{T}$ 制成的玻璃比必须用高 $\dot{T}$ 才能制成的玻璃要容易得多. 因此，引入**玻璃形成倾向**的确是正确的,而谈论玻璃型固体是没有意义的(因为这种分类实际上包括所有的材料). 玻璃形成倾向这个属性与 $1/\dot{T}$ 有关,而且对氧化物玻璃比对金属玻璃大得多.

图 1.4 示意地说明了制备非晶态固体的四种具有各种淬火速率的技术. 这些技术与那些通常用来制备晶态固体的技术基本上没有区别. 要注意的只是,要形成玻璃,淬火速率要足够快，而不是像形成晶体时淬火速率要足够慢那样.

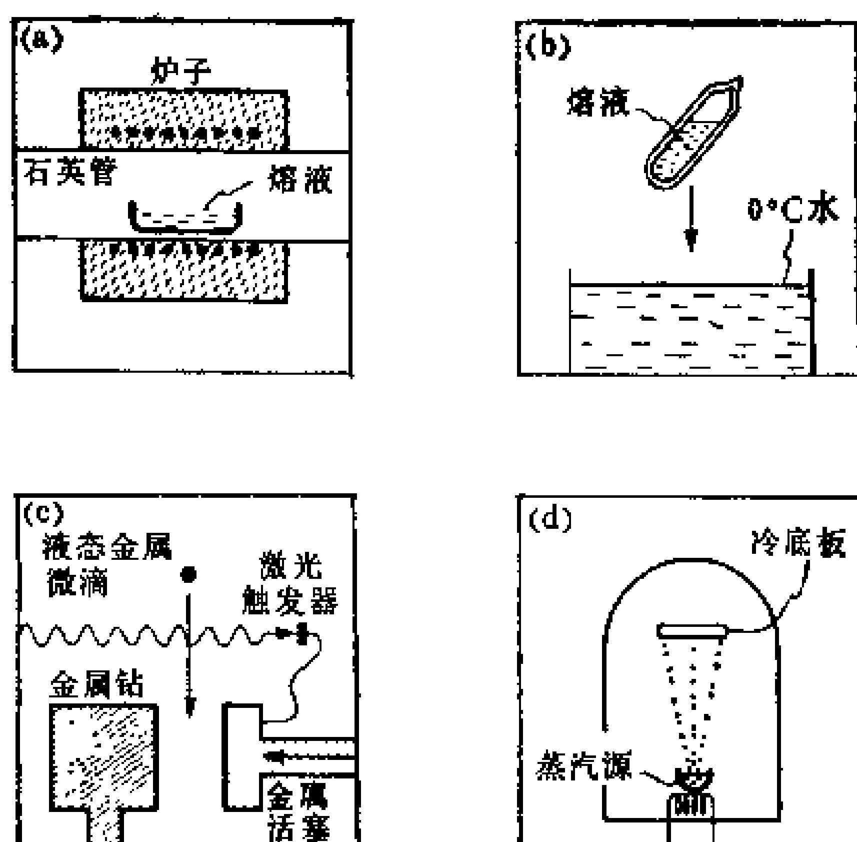


图 1.4 制备非晶态固体的四种方法：(a) 缓慢冷却；(b) 适中猝火；(c) 快速"冷底板淬火"；(d) 气相凝结.

对于具有很高的玻璃形成倾向的材料，只要切断炉子的电源，或者把它按照下面预定的工序(图 1.4(a)) 就可以让熔液慢慢冷却. 典型的冷却速率是在从 10^{-4} 到 10^{-1}K/s 的范围内. 在表 1.1 中列出的这类玻璃是 SiO_2，As_2S_3 和聚苯乙烯. 虽然 As_2S_3 的晶体形式，作为矿物质雌黄在自然界中(生成这种晶体需要一个很长的时间)是丰富的，但是，不可能用实验上适当的时间从熔体制备这种人造晶体. 这种熔体总是固化成非晶态固体.

对诸如非晶态硒这样的玻璃进行淬火，需要稍快的速率，它是一种由长链聚合物组成的元素玻璃. 如在图 1.4(b) 中所表示的那样，用含有冰和水的槽去淬火适当体积的熔体，可以得到在 10^1—10^2K/s 范围的淬火速率. 能够用这种方法制备 Se 玻璃，在表 1.1 中的 Pd-Ni-P 金属玻璃也能够用这种方法制备. 这种金属玻璃具有很高的玻璃形成倾向，可以制备成大块的形式，而不像

在表中列出的其它金属玻璃那样，只能做成薄膜状的。

图 1.4(c) 中简示的另一种熔态淬火方法的技术(图 1.3 的熔态旋淬方法是最引人入胜的例子)是专门为了制备金属玻璃的。这些方法总称为**冷底板淬火技术** (splat-quenching techniques)，并使 $\dot{T}$ 达到 10^5—10^8K/s 的范围。图 1.4(c) 的钻锤法是用锤子和钻子快速从两边撞击下落的小液滴使其冷却，这种方法用以制备实验室用的毫克大小的金属玻璃样品，例如表 1.1 中的 Au-Si 合金。

在讨论汽相凝结方法(图 1.4(d)) 之前，注意到对液体淬火的最后一种方法是很有意思的，这是一种甚至比冷底板淬火还要快的方法。这种技术称为**激光玻璃化法** (laser glazing)，开始时材料处于晶态形式。用一束非常短促又非常强的单色激光脉冲聚焦在晶体表面非常小的斑点上，选择适当的激光波长使光能量在固体表面的极薄层 (~100Å) 内被吸收。这样大的能量注入到这样小的体积中足以使它熔化，但是它同时又被它周围的晶体迅速淬火和固化。对硅的情况来说，已经发现这种又小又薄的熔化和淬火的区域是非晶态的，而在通常情况下，硅这种材料只能用汽相凝结法制备成非晶态。非晶态金属也能够用激光玻璃化法制备。这种方法的淬火速率只能用高度近似的计算方法作粗略的估计；用这种方法得到的极高的淬火速率 $\dot{T}$ 的值在 10^{10}—10^{12}K/s 的范围内。

到目前为止讨论过的所有形成玻璃的方法都是用降温速率来引导到图 1.1 中的路径②。在图 1.4(d) 中，我们给出了一种有代表性的技术，它由汽相以一个原子挨着一个原子的方式结合成非晶态固体，从而完全避免了液相。这种技术具有最高的有效淬火速率，($\dot{T}$ 也许是太高了以致于它已不再是原来意义上的参量)，而且这种技术被广泛用来制备那些用熔态淬火方法无法得到的玻璃。

图 1.4(d) 表示了最简单的**汽相淀积技术** (vapor-candensation

techniques)。把要研究的材料作为蒸发源，在真空室中用热蒸发的方法使它形成蒸汽流，撞击冷底板的表面。当原子凝结在表面上时，如果条件安排好，使它们的热能在它们能迁移到晶态位形之前被取走，它们就被淬火成淀积的非晶态结构。对这种方法的改进，包括用电子束来蒸发样品源，或者用离子轰击的方法把样品源中的原子轰出来。另一种方法就是一种分子的等离子体感应分解法，这种方法用来从硅烷（SiH_4）蒸汽中淀积非晶硅。

用汽相淀积法制备的非晶态固体是薄膜状的，它的厚度一般是 5—50μm。在表 1.1 中列的非晶态固体中，Si，Ge，H_2O 和元素金属玻璃 Fe，Co 和 Bi，它们一般要求用汽相淀积法制备。对于制备纯金属的非晶态固体，衬底必须保持在非常冷（<20K）的状态。确定这种玻璃的 T_g 通常是困难的，因为它们不是用液体→玻璃的淬火过程制备的，而且在制备以后容易受到热循环的影响，在发生玻璃→液体转变之前，它们往往已经晶化了。

可以用熔态淬火法形成的许多玻璃，例如 Se 和 As_2S_3，当要求制备成薄膜时（例如在 1.5 节应用中的静电复印），常常用汽相淀积法。在熔态淬火和汽相淬火的材料之间有一些区别能够被检测出来。但是，当汽相淬火的材料允许退火时（3.1.2 节），这些区别通常不出现。把这两种方法看成本质上生成相同的凝结相是正确的。

存在一种趋向，二元系材料（例如硅金合金）比元素材料（例如纯硅）的玻璃形成倾向更大。这跟 T_g 与 T_f 间的关系有关。图 1.5给出二元系 $Au_{1-x}Si_x$ 的温度对成分的相图。对于这种合金（$0<x<1$），液体是稳定的，而且由于混合熵和两个成分间的相互吸引作用，于是相对单一成分的端点（$x=0$ 或 1），熔点 T_f 是降低的。看到一个共晶成分 $x=0.2$，在这点，熔点在 $T_f(x)$ 上深的尖角处，是极小值。在 $x=0.2$ 处，T_g/T_f 取它的极大值，对这个合金系列大约是 0.5（作为对比，对于极好的玻璃形成体，

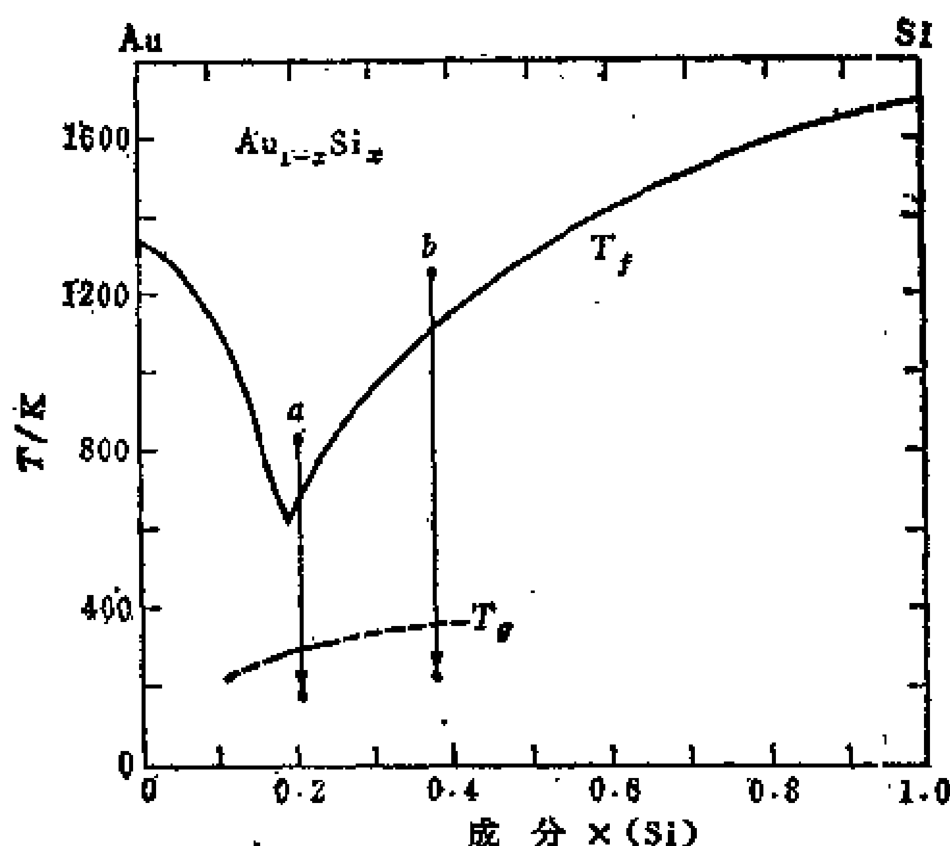


图 1.5 金-硅系列中玻璃的形成过程．它说明了两种成分下两个从液态淬火的情形．对 a 淬火比对 b 淬火制成玻璃要容易得多，因为后者必须穿过更大的 T_f 和 T_g 之间的温区，这温区是通向晶化的"危险区"．（T_f 曲线是引自 Predel 和 Bankstahl 1975 年的工作；T_g 曲线引自 Chen 和 Turnbull 1968 年的工作．）

例如 As_2S_3 和 SiO_2，T_g/T_f 大约是 0.7)．

靠近共晶成分(如图中的 a) 的液体淬火成玻璃比远离共晶成分(如 b) 的液体要容易得多．对于 b，T_f 与 T_g 之间的潜在危险区，比对 a 要宽得多，也"险恶"得多．在这个潜在危险区中，不但从热力学意义上 ($T < T_f$)，而且从动力学意义上 ($T > T_g$) 讲，熔体易于晶化．因此，共晶成分对形成玻璃有利，这个结论与观察到的结果一致，即 $Au_{0.8}Si_{0.2}$ 能够用冷底板淬火成玻璃，而 Au 和 Si 则不能．纯硅可以用汽相淬火法形成非晶态，而纯金的非晶态固体，目前仍然有待于进一步研制，当然这只是时间问题．在这里，把这一未完成的事件，作为本节论题的结束语．

§1.3 结构,固体性和地位

本节的标题提及非晶态固体的三个特征，下面将逐个讨论。前两个是物理的特征;第三个特征是性质不同的类型,它归因于对玻璃的习惯看法而引起的有关固体物理学由什么组成的问题。

下两章的主题是结构，但是在这里插入一个简短的预告似乎是适当的。图 1.6 简要地表明在玻璃中原子排列的显著特征，并与晶体对照,作为附加的和有用的参考,图中也包括了在气体中原子排列的示意图。当然，图中只能表示二维的晶体、玻璃和气体，但是已注意到在基本点上体现了真实的、三维的和物理的对应物。在代表理想晶体 (a) 和玻璃 (b) 点阵的二个简图中，实心圆点表示这些原子振动的平衡位置;对气体 (c)，那些圆点表示瞬时原子位置的一个位形的快照。

非晶态固体，在结构上与晶态固体本质的区别是**不存在长程序**，没有平移周期性。 这种基本区别是明显的，在图 1.6(a) 和 1.6(b) 中一目了然。

另一方面，玻璃中原子位置的空间分布**不是**无规的。无规这种特色与图 1.6(c) 联系更为适当，至少在低密度的极限情形下，组成气体的原子可以被看作点粒子时是这样。对于这种稀释气体(动力学理论中的理想气体)，粒子的位置毫无关联。每个原子可以处在任何位置，与所有其它原子的位置无关。但是在图 1.6(b) 中则看到一种高度的**局域**关联性。每个原子(用这里的例子来说明)有三个与其距离几乎相等的最近邻。在图中最近邻原子是用直线连结的，而且“键角”——由这些线在原子所在位置处相交形成的角——也几乎是相等的。

在图 1.6(a) 中的结晶状态下，最近邻的间距和键长是**精确地**相等的(记住，我们讨论的是平衡位置)，而在玻璃中只是**近似**相

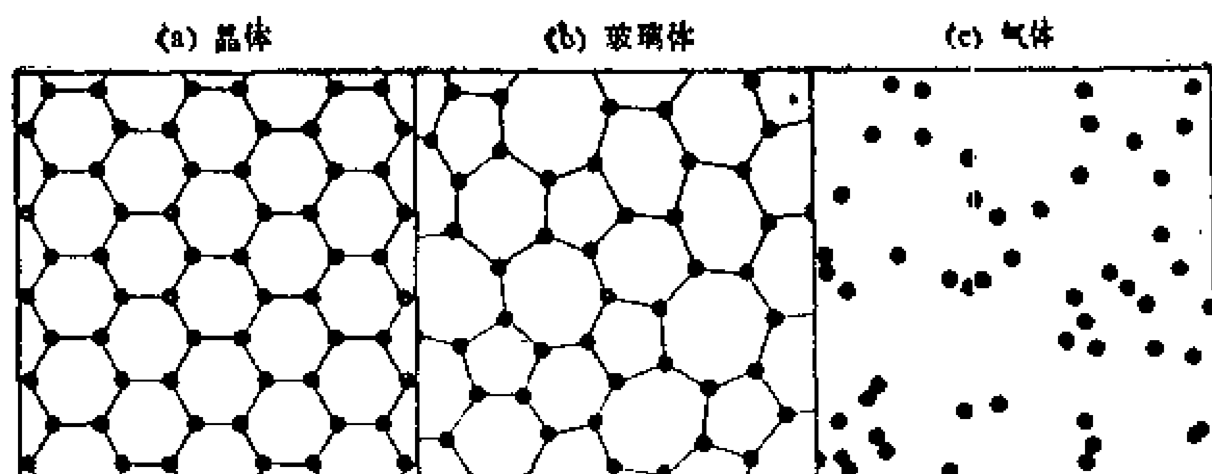


图 1.6　在 (a) 晶化固体，(b) 非晶态固体和 (c) 气体中原子排列的示意图.

等. 非晶态固体中局域关联的程度在下几章中将作定量描述；这里只要说明这种局域有序相当高就行了. 因此，玻璃与晶体同样具有**高度的短程序**. 像在晶体中那样，这是化学键共同维持固体的结果.

这样，虽然在玻璃中缺乏长程序意味着在大间距内的无规性，(知道了几个原子的位置，无助于像在晶体中那样确定远距离原子的位置.)但对于任意给定的原子，在几个原子的间距内，原子尺度的结构不是高度无序的. 可以用一个简单的设想实验作为一种论证方法 (与直观不同) 来说明在图 1.6(a) 和 1.6(b) 中存在局域有序，而在图 1.6(c) 中则不存在. 假定一个个单独的原子被一个记忆力很差的人从图上的每个点阵中取出. 如果后来他又希望把每个原子放回它的原来位置，对于图 1.6(a) 和 1.6(b)，他这样做一定没有困难. 然而，对于图 1.6(c) 则不然；因为它是完全无规的，剩下的原子位置对迷路的原子提供不了线索.

因为图 1.6(c) 是一个真正的无规排列，而图 1.6(b) 则不是，在下几章中讨论的非晶态固体结构的全部三种主要范畴(无规密堆积，连续无规网络和无规线团模型)的名称中都包含了“无规”这个词，这似乎会使人感到意外，而作为一种历史事实，这是人们能

够接受的。但是我们也可以认定，无规只适用于有关**统计分布**的有限意义上，它描述玻璃结构中的那样一些量（例如键角），这种量在晶体中将取**单一**的固定值。

图 1.6(c) 和 1.6(b) 之间的区别可以用**不受约束机遇与受约束机遇**作对照的情形来表征。一个不受任何粒子-粒子间关联约束的点粒子的无规排列，是低密度气体的一个合适模型，但是在玻璃中的无序是在短距离内受到物理和化学上的原子-原子间成键相互作用约束的。这种分类法涉及哲理上的类似，这点我不能不提出。物理学和数学可以分别视为约束和不受约束的逻辑系统。在数学中，系统不受逻辑相容性以外的那些考虑约束，而物理学的理论在本质上要附加地受实验要求的制约，它（用爱因斯坦的话来说）"对现实的理解是重要的"。

在结束对图 1.6(b) 的讨论之前，我们应该对**拓扑无序**（将在第二章中进一步论述）这一术语作注释，它与这里图示的玻璃结构有联系。**这种无序是点阵结构本身固有的。**与下一节中提到的无序相比，这是一种更加精确的分类。

存在某些晶态系统，它们有时候被分到无序固体类中，虽然它们的晶体点阵仍然是完整的，而且基本上类似于图 1.6(a)，但是它们的平移对称性被占据格子位置的物体的化学（对于"混合晶体"）或者取向的（对于"可塑晶体"）特性破坏了。在混合晶体中，例如 Ge_xSi_{1-x}，我们知道每个原子在**什么位置**（在以后的图 2.10 所示的晶态金刚石的点阵位置上），但是我们不知道它是**什么原子**（Ge 或者 Si）。每个点阵位置或者被一个 Ge 原子（其几率为 x）或者被一个 Si 原子（其概率为 $1-x$）无规地占据。在"可塑晶体"中，对称的分子以不同的取向座落在周期性的点阵位置上。与非晶态固体的拓扑无序相比来讲，在这些体系中的无序（对于混合晶体是**成分无序**，对可塑晶体是**转动无序**）是非常轻微的，因为这里保留着基本的晶体点阵，同时保持着它的周期性，而且通常可

以用晶体物理学的常规方法去处理这些固体。于是，混合晶体 Ge_xSi_{1-x} 的电子的和光学的性质可以恰当地用"虚晶体近似"(virtual crystal approximation) 来处理，在其中固体被看成是完全周期性的晶体，它由单一类型的，性能上介于锗和硅之间的虚构原子组成．这种有轻微无序的，本质上是晶态的固体，在本书中将不予讨论．

下面转到本节的第二个标题，即固体性．现在我们考虑**时间**对于图1.6 中表示的位形所起的作用．对于图 1.6(c)，时间流逝的效果是，完全推翻图上所示的气体在某一瞬时的结构．原子的运动使气体变成另一个无规排列，这种排列在原子尺度上与图 1.6(c) 中的某一特殊排列完全不同．(当然，在宏观尺度上，就密度来说，它的效果只是小的统计涨落．) 对于稀释气体，原子的运动是由直线轨道组成的，由于原子之间或者原子与容器壁之间的碰撞，直线轨道不时地被碰撞引起的急剧偏转所打断．

对图 1.6(a) 和 1.6(b) 中代表的结构来说，时间没有如此强烈的作用．虽然大量的运动在进行着(甚至在 0K，零点运动仍然保留着)，但这种运动**并不推倒**在晶体中的或者玻璃中的结构．将一个给定的原子视为具有确定轨道的经典粒子，在图 1.7(a) 中示意地给出了这种情况．该原子处在完全确定的平衡位置附近，并围绕平衡位置作振动．这种持久的形态与在图 1.6(c) 中流动的情况明显地相反，在流体中运动是在原子尺度上的平移．

以图 1.6(a) 和 1.6(b) 为一方，以图 1.6(c) 为另一方，我们可以刻划出这两者之间、在其材料内发生的微观运动本性的基本区别．在图 1.6(a) 和 1.6(b) 中，原子除了围绕它们的平衡位置作振动(图 1.7(a)) 以外都是固定的．在图 1.6(c) 中，原子可以自由地作长距离的不停的平移运动．在宏观上，这正好一方面是**固体性**和另一方面是**流体性**(它的极端形式是稀释气体)之间的区别．在固体中，原子在平衡位置附近作振动，它们组成稳固的结构．在流

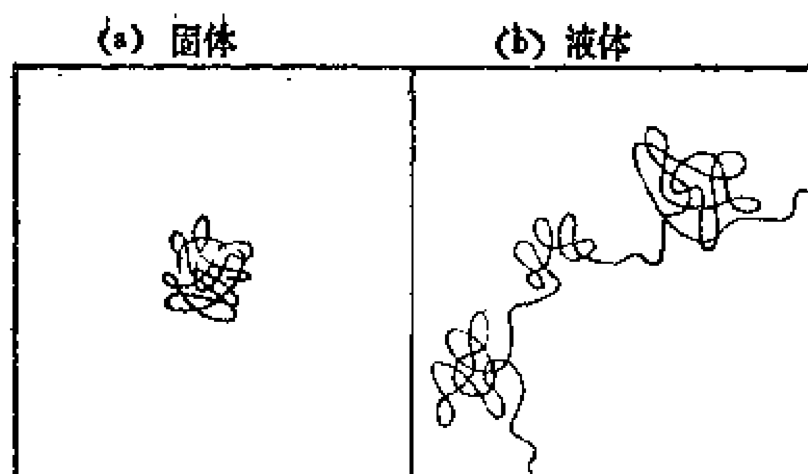


图 1.7 原子运动状态的示意图：(a) 在固体中；(b) 在液体中.

体中不存在这样的稳固结构，原子的运动突出地表现为大范围的平移运动。

在图 1.6(c) 中的流体是气体．在稠密的流体中，也就是在液体中，平移运动同样是原子运动的基本特征．因为现在每个原子被邻近的原子围在一个相当的范围内，所以这种运动一部分也是振动．这种情形在图 1.7(b) 中示意地表明了，它企图表达在液体中原子运动的情景．(类似这简图的运动轨迹也出现在对液态的计算机模拟中，例如在第四章中讨论的那些．）尽管存在振动成分，但关键是出现了运动的平移成分．与气体相似，液体没有持久的原子排列．在液体中每个原子在整个材料中迁移和漂泊，它在扩散漫游的过程中不断地改换它的邻居．在固体中，原子保持住它们的邻居(除了少数空穴的跳跃以外)，好像所有的原子几乎都留在固定的位置上。

让我们从这些原子论的描述转到更加标准的宏观定义：液体可以流动，没有确定的形状(虽然它的体积是确定的)，而且它不能承受切应力；固体不能流动，它有确定的形状，而且具有弹性硬度来反抗切应力．这种区别通常是十分清楚的．一杯(玻璃酒杯)水是由两种透明的物质组成的，一种是液体，另一种是固体．水是我

们最熟悉的液体，而且，容易流动是它最普通的性质。在本例中，坚硬又脆的容器是一种非晶态固体，一种与熔凝氧化硅（SiO_2）有关的氧化物玻璃。这两种材料的结构(对于玻璃是静态的，对于液体是不断变化的)是在图 1.6(b) 中指出的类型，但是对于固体容器，原子的运动状态如图 1.7(a) 所示，对于它所盛的流体则如图 1.7(b) 表示。

非晶态固体是真正的固体，它具有所有必需的弹性性质(切应变，等等)。这种材料的许多应用(见前面的表 1.2)显然是由于信任它们的性能，诸如刚性和强度，这点不必多加说明。注意，无论是固体性的宏观描述（刚性，等等）还是固体性的原子描述(图 1.7(a)) 都不能给出关于结构长程序的出现或者消失的任何参考，实际上，固体性与晶体性不是同义的。

没有必要再强调固体性≠晶体性了。不幸的是，事实上必须这样做。需要的依据是：非晶态固体很少被包括在固体物理学的教科书中。如果有人试图用"固体物理学"流行教科书的目录标题去确定这本书的论题的话，就可能错误地得出固体物理学与晶体物理学是同义词的结论。事实上，正是有很多这样的情形。固体物理学的课程的标准做法是，一开始就讨论晶体点阵和平移周期性，**好像周期性是固体的必要条件**。这种态度是完全错误的，因为它轻率地不顾固体的另一个十分重要的类别。

这种把固体性与晶体性相等同的错误前提，把我们带到本节列出的紧密相关的三个标题中的第三个。此标题与是否给予非晶态固体以固态正式成员的地位的争议有关。这种争议是由历史的传统引起的，当玻璃成为不可能被新的(或者修订过的)固体物理学教科书忽略其在科学上和技术上的重要性的时候，争议就会随着时间逐渐消失变成无争议。1977 年的物理学诺贝尔奖授予了安德森 (P. W. Anderson)，莫脱 (N. F. Mott) 和 J. H. Van Vleck 正是非晶态固体必然受到重视的征兆。某种程度上安德森

和莫脱对非晶态固体理论作出的深入贡献被公认了，其中的一些内容将在第五章中讨论。

虽然不愿意接受非晶态固体作为固体物理学总体中的一部分是一种不久以后将(有希望)会消失的看法，但是考虑一下导致错误看法产生的原因是有启发的。这里没有什么神秘。固体物理学家已经传统地在平移周期性的数学的舒适环境中得到了成功。熟知的固体理论的许多方法都直接依赖和利用结晶固态中存在的长程序。这些理论方法包括：布里渊区，布洛赫函数，$\boldsymbol{k}$空间，电子的能带结构 $E(\boldsymbol{k})$，声子色散曲线 $\omega(\boldsymbol{k})$，以及极好地把对称性和群论运用于标定本征态和说明选择定则.在非晶固态中，由于丧失了长程序，以上提到的有效而实用的数学工具的作用严重降低，而且可能消失了。这件事对许多理论家来说好像是失去了天堂，这是造成过去不愿意面对非结晶固体的现实的某些原因。虽然长程序对于许多标准的理论方法来说也许是本质的，但是对于固体的一个完整类别来说，长程序只是**非本质的**，没有长程序它同样可以处理得非常好.

有时候强调非晶态固体是处于亚稳态(相对于处在能量最低的热力学平衡态的结晶相来说)。尽管这种叙述本身是正确的(虽然没有一般证明其存在)，但这种强调是放错了地方，因为经验告诉我们，晶状基态是一般动力学上达不到的。玻璃一旦形成就能够保持实际上无限长的时间（$>10^n$a）。这种情形类似于结晶的金刚石。金刚石是已知的最硬的物质和典型的共价键晶体，它处在亚稳态。碳原子集合的最低能量的位形不是金刚石，而是石墨，在标准温度和压强下，石墨是稳定的热力学相。然而，不管它们的亚稳性质，“金刚石(实际上)是永存的”；金刚石没有处于危险之中，而且它无限期地继续存在于稳定的热力学相（STP)。因此对于温度远低于 T_g 的玻璃来说，以上的讨论同样是正确的，所以强调亚稳性就成了一种空谈。

§1.4 玻璃化转变

与液体↔玻璃体转变相联系的现象是在图 1.7 中的两种微观运动情况之间跨越的宏观表现。玻璃化转变的某些特征已经表示在图 1.1 和 1.2 中。本节将进一步阐述与 T_g 相联系的唯象特征，特别是提出基本的平衡热力学转变的问题。

实验上检查与温度引起相变有关的基本热力学函数是定压比热 c_p。c_p 是测量温度激起的热吸收，定义为

$$c_p \equiv \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p,$$

其中 dQ 是单位质量的材料升高温度 dT 时吸收的热量，S 是它的熵。

图 1.8 和 1.9 表示两种非常不同的非晶态固体——共价键玻璃 As_2S_3 和金属玻璃 $Au_{0.8}Si_{0.1}Ge_{0.1}$——的 $c_p(T)$ 数据。在每种情形下，玻璃化转变时清楚地出现一个比热"台阶"。对于 As_2S_3，$c_p(T)$ 能够连续地从低温向上经过 T_g，然后很好地进入液态区到达和超过 T_f。对于 $Au_{0.8}Si_{0.1}Ge_{0.1}$，液态曲线的一部分(图中用虚线表示)是由刚刚高于 T_g 和刚刚低于 T_f 的测量值之间外推的，因为在经过这些温度之后，晶化很快地发生了，而测量 c_p 要求的加热或冷却的速率相对地慢。图 1.9 是有历史意义的，因为它提供了在非晶态金属中玻璃化转变的第一个热力学证据，在加热一个冷底板淬火样品经过 T_g 时观察到了这种转变 (Chen 和 Turnbull, 1968 年)。

在图 1.8 和 1.9 中还包括结晶形态下的比热曲线。对于每种材料，c_p(玻璃)和 c_p(晶体)的值是相近的。在图 1.8 中沿着晶体的 As_2S_3 的实验曲线到达熔点 T_f，在这里 c_p 是由于熔化热——与晶体↔液体的转变相联系的潜热 (ΔQ 有限，而 $\Delta T = 0$)——

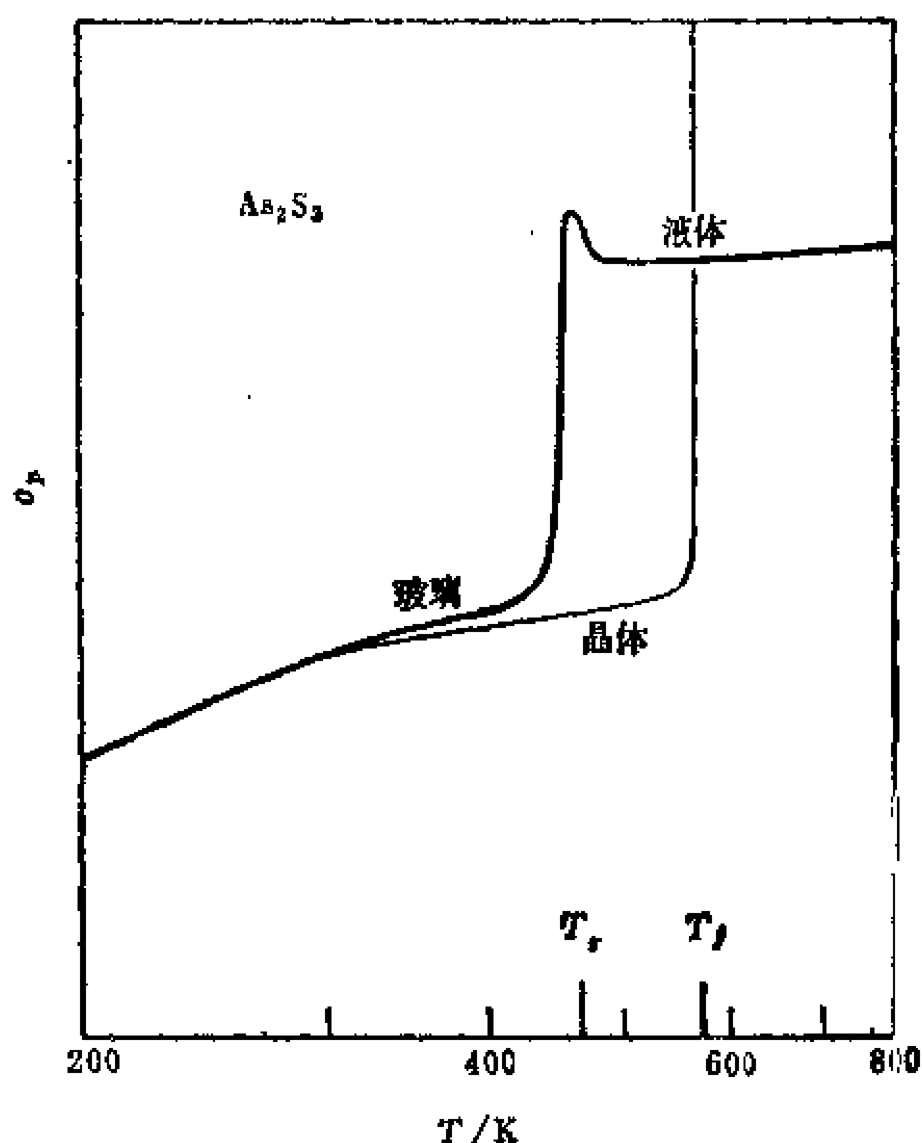


图 1.8 一种典型的玻璃型共价键材料 As_2S_3 在晶体，非晶体和液体形式下的比热(引自 Blachnik 和 Hoppe，1979 年)。

而发散。在玻璃↔液体的转变时不伴有这样的潜热奇点。

图 1.8 和 1.9 中在 T_g 附近的 $c_p(T)$ 的行为与图 1.2 中的 $\alpha(T)$ 在性质上是相同的。比热和热膨胀系数都在一个窄的温度范围内、从玻璃的低特征值很快上升到液体的高特征值。这种行为非常接近预期的、如现在要讨论的二级相变。

如果体积和熵(熵是热力学吉布斯函数对压强或温度的一阶微商)的变化不连续，这种相变称为一级相变。晶化是一级相变的主要例子：在图 1.1 中说明了在 T_f 点体积的不连续性，熵的不连续与熔化热有关。V 和 S 是连续的相变被称为二级或更高级的相

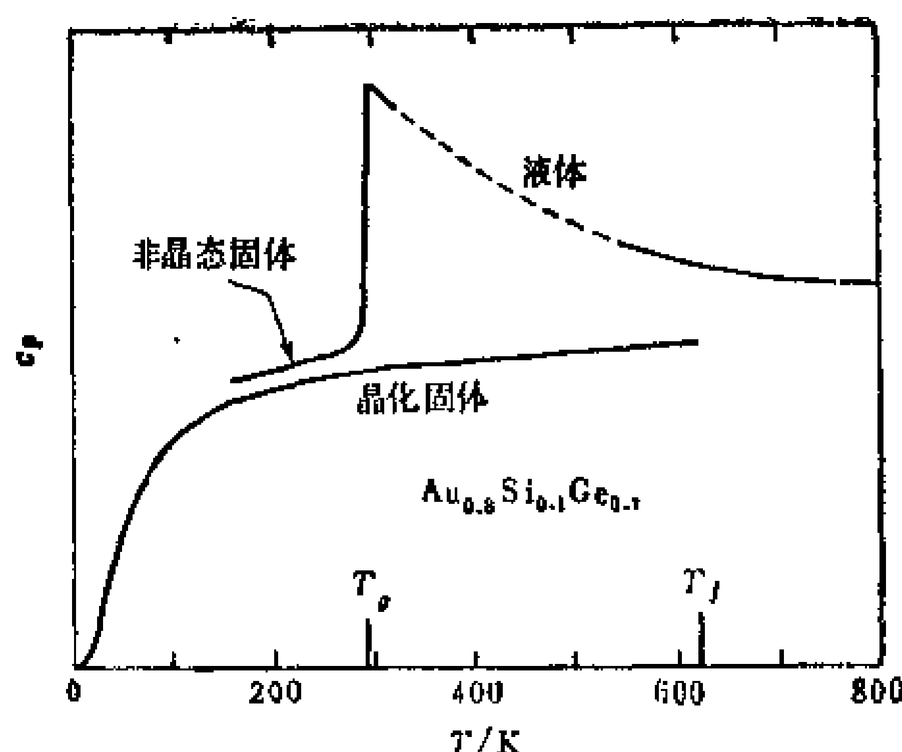


图 1.9 在金属玻璃中玻璃化转变的比热特征 (Chen 和 Turnbull, 1968 年)

变，如果吉布斯函数的 n 阶微商是最低的、表现为不连续的量，则称为第 n 级相变。于是，二级相变包括像 $V(T)$ 和 $S(T)$ 的斜率，也就是 $\alpha(T)$ 和 $c_p(T)$ 在量上的不连续。

从以上的定义和从图 1.1，1.2 和 1.8 和 1.9 中在 T_g 附近所观察到的行为，可以看出玻璃化转变的特征性质与二级热力学相变很类似。虽然在经过 T_g 附近时 $V(T)$ 是连续的(图 1.1)，但是在经由这个温区后 $\alpha(T)$ 和 $c_p(T)$ 的值确有明显的变化(图 1.2，1.8 和 1.9)。然而，这些变化不是陡然的(如果它们是真正的二级相变的话)，而是**扩散形的**，它发生在一个小的温度区间内，而不是在单一的很确定的温度上。于是在图 1.1 中，在过冷液体与非晶态固体分开处，$V(T)$ 上的扭折是弧形的，结果，在 $\alpha(T)$ 上相应的台阶虽然陡峭，但不是笔直地不连续。类似的情况也适用于熵函数 $S(T)$ 的弯曲和与比热 $c_p(T)$ 相应的台阶。不过，在图 1.8 和 1.9 中，在 T_g 附近呈现的台阶确实是十分清楚和显著的。因此，为了进一步区分发生在 T_g 的与发生在 T_f 经过晶化(真正的

一级相变)的固化转变，用表观的、扩散形的、二级相变去唯象地表征液体↔玻璃的转变是方便的。这种表征是一种有用的记忆方法，它有助于确认已经指明的关于在 T_g 和 T_f 发生的相变的连续/不连续的分法。它还强调了这个事实，在如图 1.2，1.8 和 1.9 上所示的热力学测量中，玻璃化转变是非常明确的。

以上的讨论详述了玻璃化转变的热力学特征。玻璃化转变的动力学特征也是重要的。前面在图 1.2 上说明的 $\dot{T}$ 对观察到的相变的影响，最清楚地证明了在 T_g 附近真正观察到的相变与严格的二级相变是不一致的。T_g 点随 $\dot{T}$ 的移动理解为(如在 1.1 节中讨论的)实验所用的时间尺度和分子复原的动力学时间尺度之间的相互影响。这种移动是玻璃化转变的动力学范围的主要表现。但是还存在其它的效应，其中有一些可能是十分微妙的。例如典型的是，把玻璃升温到刚刚低于 T_g——并让它在那里保温不同时间——在以后的加热过程中反常地观察到 $c_p(T)$ 发生了明显的改变。于是，对于在图 1.8 中的 As_2S_3 所看到的、c_p 的台阶上叠加上的那个小峰，可采用在 T_g 附近长时间退火的方法使小峰更加显著。在图 1.1 和 1.2 中代表的 $V(T)$ 的特征也随材料冷却而收缩。在收缩和膨胀之间存在一个小的，但又确实的不对称性，所以在加热过程中当 $V(T)$ 在 T_g 处拐一个角时，有时候看到 $V(T)$ 的形状略有不同(描写为一种过冲 (overshoot) 效应)。

液体↔玻璃体转变的热力学的和动力学范围的汇合出现了凝聚态物理学中最难克服的问题之一，而且至今还不能说有了十分满意的玻璃化转变的理论阐述。两种熟知的理论处理方法是吉布斯 (Gibbs) 和 DiMarzio (1958 年)的聚合物的位形模型 (the polymer-configuration model) 和 Turnbull 和 Cohen (1961 年，1970 年)的自由体积模型 (the free-volume model)，它们都采用了平衡热力学的观点。自由体积模型(与对聚合物特殊设计的位形熵理论相比，这种模型也许更一般而且的确更简单)，我们将在第五章中

讨论，在近年来出版的书中，这种模型也在逾渗理论中使用。

虽然，在非晶态固体和液体之间转变的所有观察中，动力学效应是重要的，但是，Gibbs-DiMarzio 和 Turnbull-Cohen 这两个理论，以前都引用了反映玻璃化转变的以下流行观点：存在一个**基本的热力学转变**，它与 T_g 密切相关。尽管动力学的介入会影响到在特殊的实验环境中 T_g 的位置，但 T_g 决不会与相应的基本转变点的值相差很远。

观察到的玻璃化转变是受到动力学影响的一个基本平衡转变(在性质上接近二级相变)，这个得到丰富经验支持的概念被包含在图 1.10 所示类型的数据中。图中的曲线是从氢键玻璃状液体(hydrogend-bonded glass-borming liquid) $H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ 的比热数据 $c_p(T)$ (例如示于图 1.8 和 1.9 中的数据)积分得到的，它描绘了从熔点降到 T_g 时液体熵 $S(T)$ 的行为。画在图上的量是过剩熵 $S_{ex} = S_{liq} - S_{xtl}$，也就是液体熵超过同样温度下晶体熵的值。当温度从 T_f 降到 T_g 时，S_{ex} 急剧下降(正如在图 1.8 中所示)，这是由于液体的比热(从而是 dS/dT) 比晶体的比热大得多引起的。这里没给出玻璃 ($T < T_g$) 的数据，但是由于我们知道，晶体和非晶态固体两者具有几乎相等的比热(例如图 1.8)，由此立即可以得出，在低温下 S_{ex} 呈水平走向，即接近于 $S_{ex}(T_g)$ 的几乎不变的值。

图 1.10 中值得注意的关键特点在于把液体曲线外推到 T_g 以下的虚线，这是一个对基本热力学转变有实质性影响的问题。当然，这一部分曲线不是测量得到的，当温度低于 T_g 时，固化就发生了。然而，假定我们把玻璃化转变看成纯粹的动力学现象，那么就可以设想把 T_g 移到更低的温度，从而延长液相的寿命以探索虚线部分。要这样做，就得选择一个较慢的冷却速率，以便在微观的时间尺度(如在图 1.1 上方标出的 τ) 同实验的时间尺度等同之

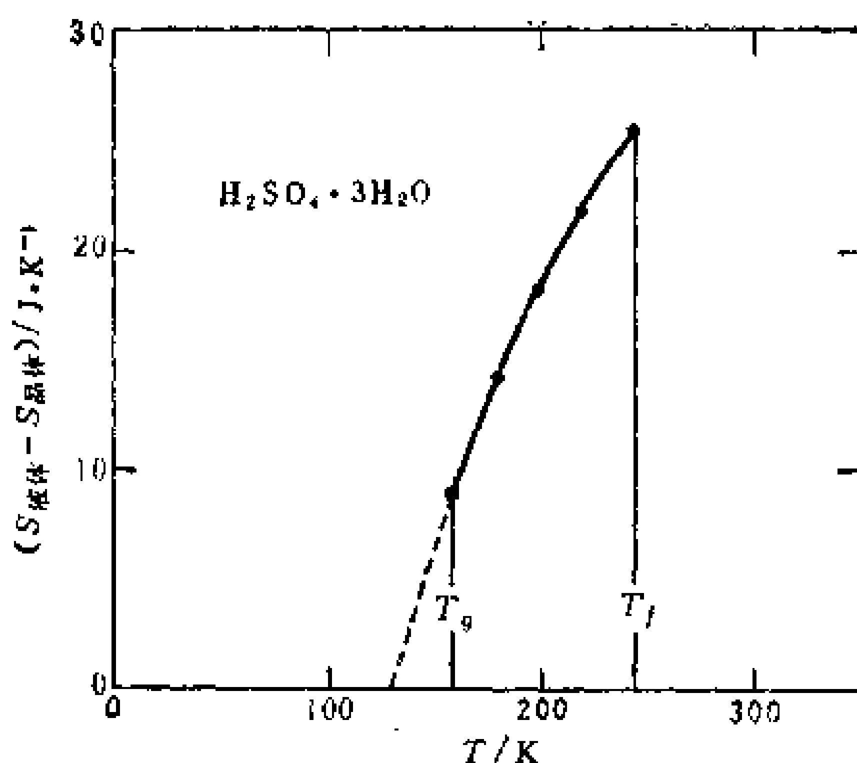


图1.10 玻璃状液体在 T_f 和 T_g 温区内的过剩熵，在温度 T_g 附近给出外推到过剩熵为零的情形（Angell 和 Sichina，1976 年）.

前期望达到一个较低的温度。假定有无限长的时间供人支配（连同假设晶化位垒是无限大，以致通向固态的通道已被关闭），似乎这个过程可以无限地继续下去，从而如人所愿地下移 T_g，并沿图 1.10 的虚线扩展液态线。但是，图 1.10 表明，甚至在"原理上"，T_g **不可能**无限地向下移．图 1.10 中，在与观察到的 T_g 相差不远，而仍与 $T=0$ 差得很远的那个温度处，外推的液体熵变得小于晶态固体的熵：$S_{ex}<0$．在同样温度下，存在它的熵比稳定的晶体相的熵还低的非晶相（在这里是液相）在物理上是难以置信的，所以外推的曲线不能超越过剩熵消失的温度 $T(S_{ex}=0)$． 我们用 T_0 表示过剩熵消失的温度 $T(S_{ex}=0)$．当液体被冷却时，在到达温度 T_0 之前，某些事"必须发生"；在 T_0 以下液相不能存在．所要"发生的"就是玻璃化转变；液体固化成玻璃相，而且垂直下降的熵被停止在相对于晶体熵略大一点的正值处。

很久以前 Kauzmann(1948 年)把液体↔玻璃的转变认为是熵危机，后来又把在低温下（$T < T_0$）使液体外推到物理上不可能接受的负过剩熵（$S_{liq} < S_{xtl}$）的情形误称为 Kauzmann“佯谬”. 自然界使在 T_g 发生固化来调解而避开了“佯谬”，因此，液态的终点要放在 T_0 以上的温度. T_0 也许可以被认为是 T_g 的下限值(不管冷却速率多么慢). 于是，热力学的约束确实有力地限制着动力学效应对 T_g 的影响，因为当 $T \to 0$ 时 $T_g \to T_0$.（如吉布斯和 DiMarzio 在 1958 年指出的：“玻璃的存在并不依赖于动力学现象”.）进而，由于玻璃的过剩熵本身在低温下必须保持非负值，这个 $S_{ex}(T)$ 的特征必须从它在 T_g 以上陡峭变化的行为(图 1.10 中液体的特征)**急剧地**转变成在 T_g 以下平坦缓变的行为. 换句话说，玻璃化转变不能是**任意的**渐变；它必须是足够尖锐地转一个由图 110 上虚线与水平轴的交线形成的角度. 这就是为什么在图 1.8 和 1.9 中的台阶[在 T_g 点 $c_p(T)$ 的台阶]如此明显的原因.

总结以上这个论点，这种刚刚低于 T_g 的 $T(S_{ex} = 0) \equiv T_0$ 的出现意味着存在热力学相变，它构成了所观察到的液体↔玻璃化转变的基础. 液相绝不能在 T_0 以下幸存下来，并在 T_g 发生了不可避免的固化，这个 T_g 被动力学效应调制后从 T_0 上移了. 注意，玻璃的剩余熵是小的，比晶体的大得不多. 虽然在 T_g 出现的位形抑制把液体凝固成从许多类似的结构中选出的某一特定的非晶态结构，但这些结构在 T_g 以下是不可能互相逾越的. 在把玻璃加热回到 T_g 以上的液态的非锁定结构情况，这些等价的无序结构恢复了它们可以互相过渡的性质(通过图 1.7(b) 的扩散运动)，从而熵相应地增加了.

在这个讨论中，熵已经被用作可测定的热力学函数. 早先在图 1.1 和 1.2 中，是用体积(或密度)来引入 T_g 的，因为 V 是比熵 S 更加简单的量，并且实验上更加容易得到. 若与 $T(S_{ex} = 0) \equiv T_0$ 相类似，定义一个外推的过剩体积消失的温度 $T(V_{ex} = 0)$，

它对于基本的相变就不如用 T_0 表示那样合适。然而，由以下的粗略讨论可以看到在 V_{ex} 和 S_{ex} 之间存在一种联系。用 N 个原子分布在 $N+m$ 个相同的元胞来模拟凝聚态体系。把这些原子放入这些元胞的放法的数目（在一个元胞中放一个原子或者不放）是

$$W=(N+m)!/(N!m!)=N(N-1)(N-2)\cdots(N-m).$$

在 $N\gg m\gg 1$ 时，近似地得到 $W\sim N^{m+1}$，所以

$$S=k\ln W\sim k(m+1)\ln N\sim km\ln N.$$

于是 S 粗略地正比于 m. 如果我们假定热膨胀增加的体积是由于增加 m（也就是，加入更多的"空穴"），于是这种正比性把 S 和 V 的增加联系起来了. 把 $m=0$ 解释为高密度低熵锁定态，这个关系变成 $S_{ex}\propto V_{ex}$. 因此，在这个大大简化了的图象中（在这个图象中，S 等于被填充的和空的元胞的"混合熵"），过剩熵和过剩体积是紧密相联的. 这种联系（虽然不是简单的正比关系）存在于更加实际的模型中.

另一个方面，T_0 还与粘滞系数 η 有关. η 是液体的一种性质，在接近玻璃化转变时，常常测量到 η 值随着温度下降而急剧增加. η 能够连续地从接近 T_g 时的巨大的（类固体的）值，调整到温度略高些时的中等值（在 T_f，晶态固体的熔化过程中，粘滞系数是不能测得的，T_f 是固体突然转变为流动的低粘滞系数的液体的温度），这个事实在非晶态固体的工艺应用方面有巨大的实用价值.（吹玻璃是"调整"熔体粘滞性的有用的最熟悉例子.）由于这种应用将在下一节讨论，此处提出粘滞性的唯象联系是合适的. 对于许多材料，从 T_f 到 T_g 的温度范围中的绝大部分，已经发现了用来描述粘滞系数随温度下降而急剧（以 $>10^{12}$）上升的关系式：

$$\eta=A\exp[B/(T-T_0)].$$

粘滞系数与温度关系的这个经验公式被称为 Vogel-Fulcher 公式，而且式中包含特征温度 T_0（在这个温度 η 是发散的），发现它与在本节中讨论过的 T_0 有很大关系.

§1.5 非晶态固体的应用

自从(甚至早于)腓尼基人在黎巴嫩海岸的富石英的沙滩上建造了一座大的定向拉引的玻璃制造厂以来，非晶态固体在工艺上的用途已经成为人类事务中的一个因素．能够写在书上的（而且已经写了，例如 Rawson，1980 年)是玻璃的应用．本节所给出的简短评述试图转达这些工艺用途的范围和种类．

表 1.2 给出了非晶态固体目前应用的一张有代表性的表(就此表的最后两项来说，也许是潜在的应用)．应用本身在表的第三列给出．表的第一、二列中给出了已投入应用的玻璃的类型及其材料的具体例子，而最后一列指出了在应用中所利用的固体的性质．

传统上，玻璃的最熟悉的用途是作结构材料，即通常的"窗玻璃"． 以熔凝氧化硅（SiO_2）为基础的各种各样的玻璃在建筑上的用途，体现了非晶态固体许多应用的两个共性方面．首先，如上节最后所述，随着温度下降到 T_g 附近，这些材料是**连续变硬的**．这种控制熔体粘滞性(从而控制其流动性)的能力，在制备玻璃产品方面提供了重要的加工上的便利．在这方面，**玻璃化转变的现象本身在工艺上是重要的**．其次，在需要大面积的薄板或薄膜的应用中，当非晶态固体能用来代替晶体时，这样做一般是有利的，从而避免了制备大的单晶体时的复晶性和花费问题．由于晶体 SiO_2 (石英)做大窗户费用一般很高，而用 SiO_2 基的硅酸盐玻璃做大窗户是显然可行的．

当然，除了上述一般的在实际制备上的便利外，硅酸盐玻璃在这方面的应用确实还远优于晶体石英，这是表 1.2 中的第一条．虽然这两种材料对可见光都是透明的，但是玻璃在光学上是各向同性的，而石英在光学上是各向异性的——在做窗户材料时这是个

表 1.2　非晶态固体应用的一些例子

非晶态固体的类型	代表性的材料	应　用	所用的特性
氧化物玻璃	$(SiO_2)_{0.8}(Na_2O)_{0.2}$	窗玻璃，等等	透明性，固体性，形成大张的能力
氧化物玻璃	$(SiO_2)_{0.9}(GeO_2)_{0.1}$	用于通讯网络的纤维光波导	超透明性，纯度，形成均匀纤维的能力
有机聚合物	聚苯乙烯	结构材料，"塑料"	强度，重量轻，容易加工
硫系玻璃	Se，As_2Se_3	静电复印技术	光导电性，形成大面积薄膜的能力
非晶半导体	$Te_{0.8}Ge_{0.2}$	计算机记忆元件	电场引起非晶↔晶化的转换
非晶半导体	$Si_{0.9}H_{0.1}$	太阳能电池	光生伏打的光学性质，大面积薄膜
金属玻璃	$Fe_{0.8}B_{0.2}$	变压器铁芯	铁磁性，低损耗，形成长带的能力

缺点。此外，玻璃是非常好的绝热材料，窗户应当不让热和冷进入而只让光透入。在一个非金属的非晶态固体中，光的各向同性和低的导热性都是无序的结果。各向同性是由于失去了长程序而没有特殊的(也就是对称性)方向幸存下来的结果，而低热导率是由于热声子的无序诱导散射引起的。

腓尼基人被认为是最早制造了透明玻璃，而列在表 1.2 中第二项的应用代表了他们的成就的最新发展，这一成就把玻璃带到一个非凡的水平。发展成光纤通讯的玻璃的透明度是如此高，以致于某些波长的光，能够沿着材料中的光路传输 1km 长仍然保留光强的 90% 以上。

目前传输电信号的铜线承担着传播围绕我们星球的大多数电话信号，但是这个任务似乎有可能在某一天大部分将由玻璃纤维传输的光信号来执行。在 1880 年，Bell 本人就表演了"光电话"，其中他利用声音引起反射光阑的运动来调制光束，并将一个光信

号穿过空气传输到相距 200m 的光感受器上. 在那个时代,由于没有合适的损耗低的光导线(大气作为光传输介质是不可靠的), 妨碍了光波通信的进一步发展. 现在这个想法之所以成为切实可行的,是由于有了如此纯的和均匀的玻璃纤维,使其对光的衰减是如此低 (0.3db/km), 以致可做成光的理想导线.

在电讯网络中, 玻璃纤维用途的基本情况示意于图 1.11 上. 在电话系统中,由语言调制的脉冲电码产生的电脉冲(或者在其它种类的信息传输系统中, 由计算机发出的数字编码脉冲),被耦合到光导纤维一端的半导体激光器或者发光二极管上, 转换成类似的光脉冲. 这信号作为一个光脉冲流沿着纤维传输, 然后在光纤维的另一端处,光脉冲经转换回到电脉冲,最终转换成需要的形式(语言、打印输出、计算机的外部存储,等等).

类似头发丝的玻璃纤维, 直径约为 100μm, 其功能像光波导——在电磁波谱中光波段的波导管. 它的最简单的类型在图 1.11 的左上方作了说明. 中心线芯是超透明玻璃, 在外面同轴地包着一层折射系数比中心线芯小的玻璃. 因为 $n_{包层} < n_{芯}$, 所以在线芯中传播的光束, 在相对于轴线有一个小角度时, 就会在线芯/包层的界面上向内部全部反射,并仍旧限制在光导线芯内. 用作线芯的典型材料是硅-锗玻璃,例如列在表 1.2 中的一种,而外包层可以是成分有些不同的类似的玻璃. 细心地控制成分使它有可能构成"递级折射系数" (graded-index) 纤维, 在这种纤维中, 折射系数从线芯的轴线辐射状下降, 在预先确定的剖面上设计成能保持光脉冲沿波导传输时不散开. 示于图 1.11 中的单级折射系数的情形中,不同的光模式会以不同的速度沿着光纤维传输(锐角锯齿形路径与较平行于轴的锯齿形路径相比较长, 传输得较慢). 用等差折射系数纤维改装以后就很好地消除了这种"模式色散", 因此光脉冲在沿着波导传输时没有畸变.

由于光导纤维的几个优点, 促使人们用光导玻璃线的通信网

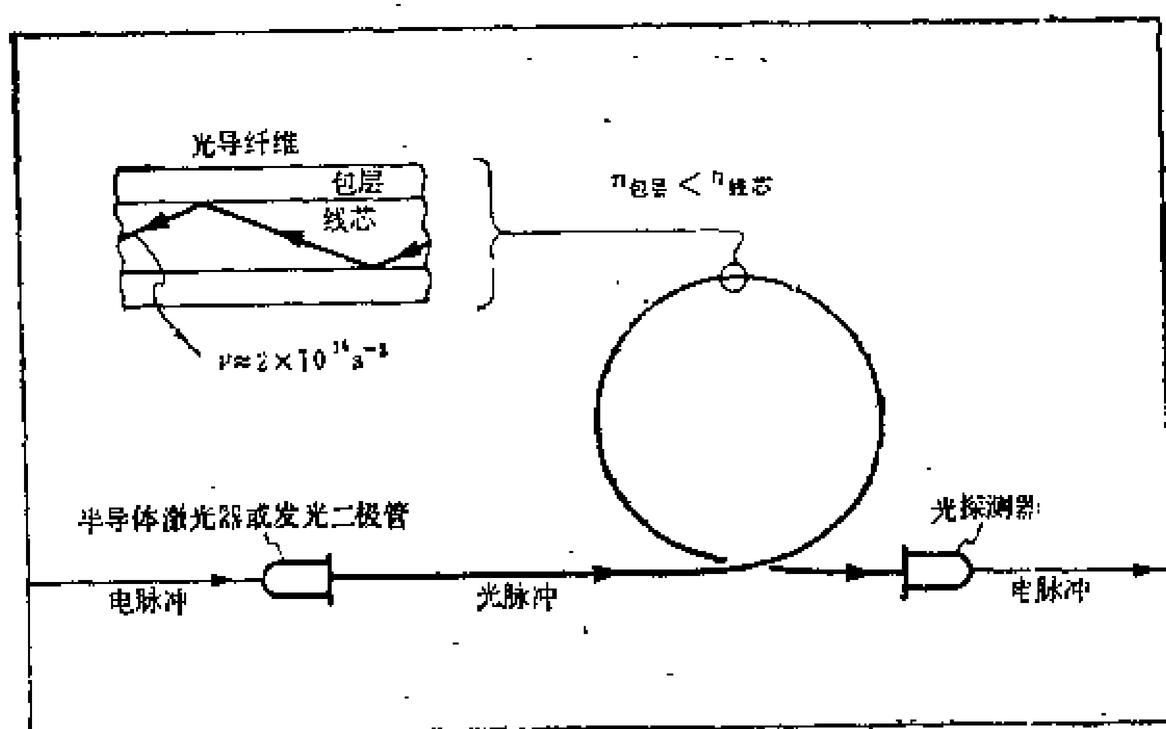


图 I.11　在电讯网络中超透明玻璃纤维的用途

络代替导电的晶体线．光的损耗是如此低，以致于光“转发器”的间距可以比金属导体系统的大得多．（“转发器”是接收机/发射机单元，它沿着长传输线周期性地复原脉冲强度．）与铜导线相比，在给定尺寸的同轴电缆内可容纳数目更多的光纤维（甚至加上保护它们的聚合物外罩）．光纤维还有串音少和不受电磁干扰的优点．但是光通讯系统最突出的优点是它的信息输送容量远远高于导电系统的容量．这种高容量是由光载波的非常高的频率（大约 2×10^{14}Hz，相应的工作波长为 1.5μm，这是玻璃的近红外超透明“窗口”的典型波长）引起的，光载波允许它在很高的频率上进行调制．一条玻璃纤维与它对应的铜导线系统相比，能够提供更多的信息量（也就是同时通话的通道要多得多）．

到目前为止所讨论的应用包括了传统的氧化物玻璃．但是在现代社会中，最普遍的非晶态固体是有机玻璃，它是由各长链有机分子交叉成网组成的聚合物固体．这些材料在表 1.2 的第三行给出．许许多多日用的“塑料”产品就属于这类非晶态固体，现在它

是工艺上最普及的玻璃类型(就体积来说,现在塑料比钢材生产得更多). 有机聚合物作为结构材料如此引人注目的原因有,容易加工成大尺寸(再一次利用了 T_g 附近的热性能),成本低,重量轻,机械强度高等等.

在图 1.11 简示的通讯线路中,玻璃元件是起传输作用的元件之一. 装有光纤维的光电子元件,在一端的半导体激光发报机和在另一端的光探测接收机,都是以晶态半导体为基础的. 列在表 1.2 的下一组中的三个应用,半导电的非晶态固体扮演着电子的活跃角色.

图 1.12 展示了静电复印技术的过程,静电复印技术是电照相术或静电影像术的最广泛的使用形式. 这个过程的基础是(用于办公室、图书馆、学校等方面的)最普通的纸拷贝机,这个过程的核心是一个大面积的薄膜光电导元件(示于图 1.12 中阴影部分),它是一种非晶态固体. 用作光电导的典型材料是象 Se 或者 As_2S_3 那样的硫系玻璃,它们是用真空蒸镀法凝结在金属衬底上形成的. 这些玻璃是具有能隙大约为 2eV 的半导体,对红外光是透明的,而对可见光(光量子的能量 $h\nu$ 在 2—3eV 的范围内)是高度吸收的.

静电复印(逐字地"干写")过程的步骤依次简单地表示在图 1.12 的四个部分. 在黑暗区,光电导材料是好的绝缘体,在这种状态下它的表面是均匀地带有由辉光放电过程产生的离子的电荷,如图 1.12 (a) 所示. 一个等量反号的感应电荷显影在金属和光电导材料的交界面上. 这种厚度约为 50μm 的硫系玻璃薄膜承受着一个超过 10^5V/cm 的电场.

成像的步骤示于图 1.12(b) 中. 从要复制的资料上反射回来的影像形成的可见光的图像,使光电导板曝光. 光触发光电导板,吸收光子,同时由于激发越过能隙产生电子-空穴对. 光生载流子在现存的大电场的帮助下,把光产生的每对互相吸引的电子和空穴拉开,以便使每个电荷分别自由运动. 在电场的影响下,电子运

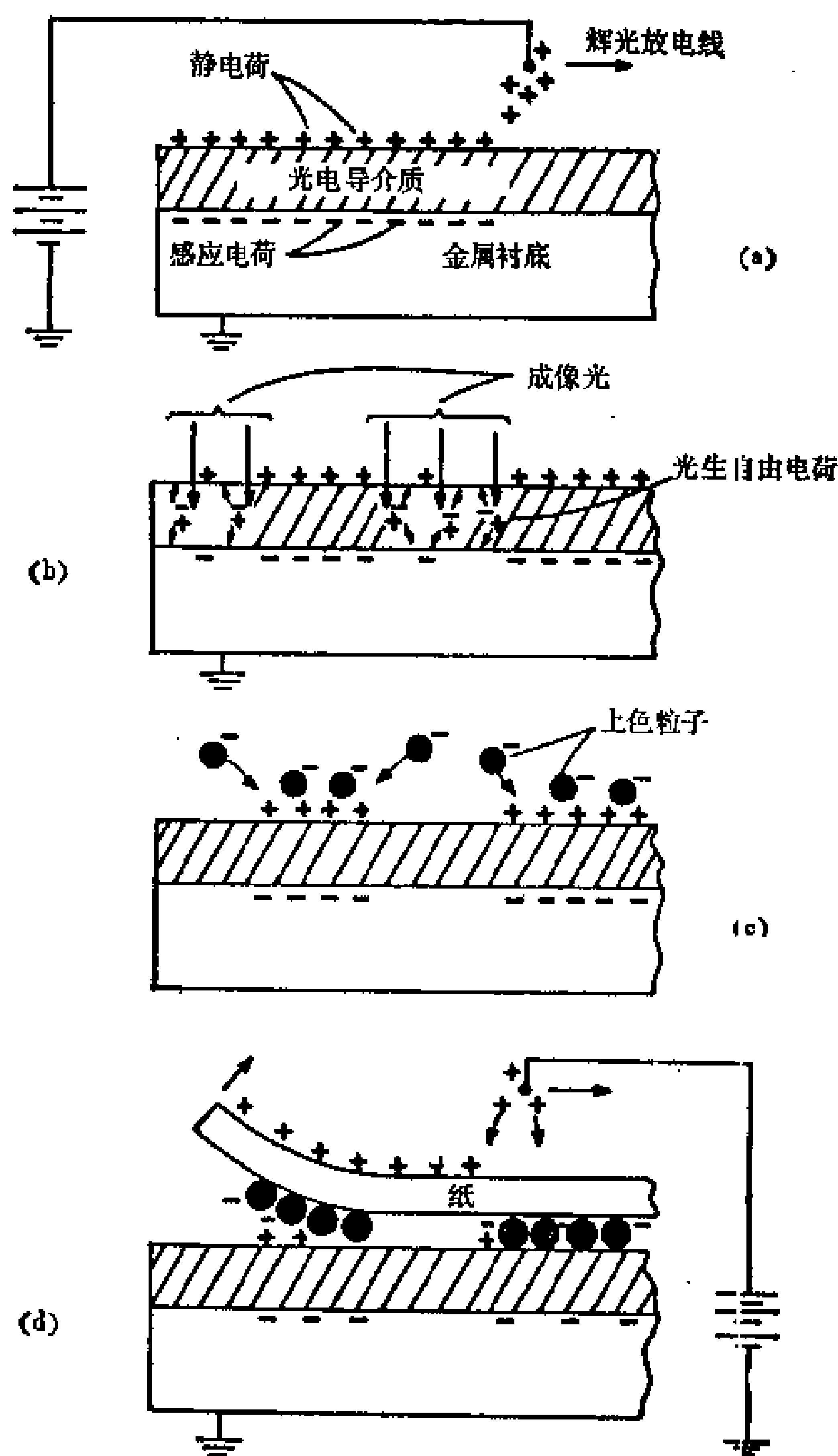


图1.12 在静电复印技术中作为大面积光电导层的非晶半导体的用途. 复印过程中的步骤包括 (a) 带电; (b) 曝光; (c) 显影; (d) 转印.

动到表面与局域在那里的正电荷中和，而空穴向光电导介质和衬底之间的界面处运动，并与局域在那里的负电荷中和。在强光照到的地方，强光触发光电导介质使在图 1.12(a) 中前阶段带的电荷完全消掉；在弱光照到的地方，弱光触发它使电荷减少了一部分；而没有光照的地方，没有光触发，原来的静电荷仍留在表面上。光的像已经转化成由原始资料的明暗图形复制成的静电电位分布组成的潜在的像。

把带负电的有颜色的细颗粒与底板接触，使静电影像显影。这些"上色剂"的颗粒被吸引到带正电的表面区域，如图 1.12(c) 所示。然后这种上色剂被转移到带正电的纸张上，这一步已解说在图 1.12(d) 上。对纸张作短时间加热使上色剂(一种有机玻璃)融合在纸上，即制成了一张永久性的光拷贝。为了下一个拷贝准备光感受器，残留下来的上色剂要洗掉，而且剩下的静电影像要用全部曝光清除(也就是放电)。在高速复制中，光导电介质层通常是做成连续运动的鼓或者皮带的形状，围绕它们的周长是放置要完成图 1.12 复制任务的部位。对于光电导介质层在这方面的应用，非晶态半导体的优点主要在于制备成均匀的大面积薄膜状的非晶态材料的能力。静电复印工艺的速度现在是每秒钟几张拷贝的量级。

作为计算机记忆元件的富碲的半导体玻璃的应用，列在表 1.2 的第五条上，它利用非晶态材料的特殊现象，这就是玻璃在电场中引起晶化。对于富 Te 和 Ge-Te 玻璃，晶体→玻璃的转变引起电导率的极大 ($\times 10^{6}$)增加，虽然晶态和非晶态形式都是半导体，但因在这个体系中晶态形式的能隙是非常小的。一个电流脉冲使低电导率的玻璃转化成高电导率的晶体；用计算机的术语来说，这种脉冲使材料从"关"的状态"转向""开"的状态 (Adler，1977 年；Ovshinsky，1968 年)。有趣的是，"关"状态可以用另一个电流的短脉冲来复原；对这些材料来说，玻璃↔晶体的转变在电的方面是

可逆的。

虽然问题至今尚未十分了解，但是，可逆开关现象可以想像为如下方式。这种关→开，玻璃→晶体的转变是由对玻璃加热到刚刚高于 T_g 引起的结果，对于这种体系在这温度下很快发生晶化，就生成晶体材料的丝状导电路径，这种丝跨越了膜的厚度。电脉冲触发这种开→关，晶体→玻璃的可逆转变是用熔化晶体丝来完成的（使它们处在 T_f 以上）。然后熔丝如此快地被周围的材料淬火（处在 T_g 以下）使这种玻璃重新形成，薄膜回到了低导电率的关状态.（这种描述提出了用短的激光脉冲代替电流脉冲的可能性，而且这样的光驱动开关的确是这种现象的有趣演变。）在计算机应用中，以这些薄膜为基础的器件用作电子的可变（"基本上是读"）记忆元件。

大面积感光薄膜的最主要应用，无疑是在太阳能的领域内。如果太阳能电池工艺可以对世界范围内的能源生产在任何时候都提供可观的部分的话，那么本星球上的陆地面积的几百平方英里将需要用来改造成为"收获太阳能"的活动场所（莫脱，1980 年）。为了应用，立即表明需要如此大量的大面积的非晶态材料（例如聚合物）的薄膜。在表 1.2 中给出的例子是非晶硅，它是用于太阳能电池工艺的一种感兴趣的长时期的候选材料。

当然，晶体硅在电子工业中是绝对重要的。虽然晶体硅光电池被用作宇航探测飞行器上的能源设备，但是这种材料用于以上展望的规模是太昂贵了。另一方面，非晶硅能以远低于相应的晶体硅的成本制成大面积的薄膜。况且，一个非常薄的 a-Si 膜（~1μm）足以吸收大部分的太阳谱线的光，而为了同样的目的却需要一个厚得多的 c-Si 膜（>50μm）①。a-Si 的光吸收率高得多的原因是，无序破坏了控制着晶体中能带之间过渡的光选择定则（无序的影响将在第六章中阐述）。

① 当给定固体的非晶态和晶态形式并排讨论时，通常用字头 a- 和 c- 来区别它们。

如在表 1.2 中说明的，就太阳能电池工艺而论，感兴趣的材料不是纯的非晶硅，而是含有适量氢的非晶合金(通常写作 a-Si:H)。作为电子材料，含氢非晶硅的优越性超过纯的材料，这是一个令人感兴趣的科学问题——将在第六章中讨论。简略地说，氢的作用是清除电子缺陷("在能隙状态")，这种缺陷对元素 a-Si 是固有的。

在表 1.2 中最后一条是用图 1.3 中的熔态旋淬技术制成的金属玻璃的一种应用。引人注目的是，金属玻璃薄带都是从熔体快速直接浇铸一道工序完成的。制造薄带状的晶态金属的常规方法需要复杂的步骤；包括浇铸、热轧、冷轧和退火，而且消耗的能量大约是用熔态旋淬法制造非晶带的五倍。最早(大约 1978 年)商业用的非晶带之一是用在制造飞机引擎的镍基黄铜合金。但是，这类玻璃可能的主要用途是作磁性材料，如在表 1.2 最后一行中指出的那样。

铁磁玻璃，例如 $Fe_{0.8}B_{0.2}$，$Fe_{0.7}P_{0.2}C_{0.1}$ 和 $CO_{0.8}Fe_{0.1}B_{0.1}$，使高饱和磁化强度与"软磁"(矫顽力低，用小的磁场就容易磁化)的有用性质融合在一起了。可惜的是，晶态铁磁体在磁性上是软的，在机械性能上也是软的，但是这里提到的玻璃态铁磁体，它的机械性能是十分硬的。而且，磁性玻璃都是各向同性的，没有易磁化轴，与晶体相比可以消耗小得多的能量使磁化方向转动。非晶态金属的电阻率高(相对于晶态金属)对减少损耗也是有帮助的。由于这些原因，铁磁玻璃在用作功率变压器的磁芯方面得到了积极的发展，其损耗低的性质是非常重要的。非晶态金属磁体的其它可能的应用是磁盘存储器和读/写录音磁头。

固体物理学中主要的传统是，许多科学的认识产生在由工艺上的重要性引起的对一类材料的研究之后(如同对晶态半导体的认识是在晶体管发明之后)，而非晶态固体——早在它们得到科学的地位之前很久，它们就具有实际效用了——很好地顺应了这一传统。由于篇幅限制，除了在表 1.2 中列出的应用之外，其它应用

都被省略了，这些应用已经对非晶态固体物理学的发展作出了巨大的贡献。

玻璃应用的评述已经包括在力学的、光学的、电子的和磁的物理性质的简短综述中了。前面以"铁磁玻璃"开始的那段是值得注意的。在非晶态固体中出现的**铁磁性**对任何物理学家来说是一个冲击，他们把这种明显的固态性质认为只是晶体有序的结果。也存在**超导电玻璃**，例如铋、镓、$Pb_{0.9}Cu_{0.1}$ 和 $La_{0.8}Au_{0.2}$。在非晶固态中，超导电性和铁磁性作为本书讨论的主要课题。前面(1.3 节)已提到，但值得重提的是，**在固体中长程序是非本质的**。在本书中已经废除了长程序和平移周期性，现在我们着手分析无序(和剩余有序)，它表征了非晶态固体结构的特征。

参考文献

Adler, D., 1977, *Scientific American* **236**, No. 5, 36.

Angell, C. A., and W. Sichina, 1976, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **279**, 53.

Blachnik, R., and A. Hoppe, 1979, *J. Non-Crystalline Solids* **34**, 191.

Chaudhari, P., W. C. Giessen, and D. Turnbull, 1980, *Scientific American* **242**, No. 4, 98.

Chen, H. S., and D. Turnbull, 1968, *J. Chem. Phys.* **48**, 2560.

Gibbs, J. H., and E. A. DiMarzio, 1958, *J. Chem. Phys.* **28**, 373.

Kauzmann, W., 1948, *Chem. Rev.* **43**, 219.

Kovacs, A. J., J. M. Hutchinson, and J. J. Aklonis, 1977, in *The Structure of Non-Crystalline Materials*, edited by P. H. Gaskell, Taylor and Francis, London, p. 153.

Mort, J., 1980, *Phys. Technol.* **11**, 134.

Ovshinsky, S. R., 1968, *Phys. Rev. Letters* **21**, 1450.

Predel, B., and H. Bankstahl, 1975, *J. Less-Common Metals* **43**, 191.

Rawson, H., 1980, *Properties and Applications of Glass*, Elsevier, Amsterdam.

Turnbull, D., 1969, *Contemp. Phys.* **10**, 473.

Turnbull, D., and M. H. Cohen, 1961, *J. Chem. Phys.* **34**, 120.

Turnbull, D., and M. H. Cohen, 1970, *J. Chem. Phys.* **52**, 3038.

第二章 非晶的形态学:无序的几何和拓扑

§2.1 引言:几何、化学以及短程序的重要性

在传统的固态物理即晶体物理中，晶体结构是出发点。这确实也是一个好的起点;每个诚实的固体物理学家都会乐于承认,结晶学家告诉他们关于某一固体晶体结构方面的知识，实际上是奉献给了他们有关该固体的大量有价值的信息。作为例子，看看结构为成键所提供的线索。某一特定原子的配位数 z 是固体中该原子周围的最近邻原子数。低配位数（$z \leqslant 4$）事实上提供了最近邻原子之间共价键结合起支配作用的**初步证据**(这种结合有高度的方向性)。这样,对二元化合物 AB，如 GaAs 或 CdTe，闪锌矿结构的结晶形式(其中每个原子的 $z=4$)告诉我们在其结合中共价键是主要的。这是一个简单的，大家熟知的例子。比较复杂的 AB 二元化合物的例子是晶态的 AsS，这将与硫系玻璃一起在下一章中讨论。这里,我们的结晶学家朋友们告诉我们,它具有分立的分子(在这个例子中是 As_4S_4)结构,在分子中有强的共价键结合（$z=2$ 及 $z=3$），在分子间是弱的范德瓦耳斯键合。后者基于分子之间相对而言有较大的原子-原子间距。

密堆积结构是有与离子键或金属键(或周期表第 VIII 族固态稀有气体元素情况下的范德瓦耳斯键)相联系的非定向力存在的征兆。$z=8$ 的氯化铯结构是如下几何问题的解：对 AB 化合物要求有最大的配位数 z，且附加 A 原子的近邻全部是 B 原子(或相反)的条件。这实际上是 A^+B^- 盐能量极小的条件，许多离子化合物确实采取了 CsCl 结构。某些有序的金属间合金(如 β-黄

铜，CuZn）也采取了这种结构．这样，CsCl 结构本身不能作为离子键的结构特征，为了与金属键相区别，必须辅以对周期表（指 A, B 元素相对位置）或者最好对固体样品本身的审视．

对于在密堆积点阵中两种原子无序占位的 AB 固体，在几种金属合金系（如 AuCu）中得到了最大的配位数（如下节所述 $z=12$）．每个原子被迫接受**两种**最近邻；如要达到密堆积，A-A 及 B-B 的接触将不可避免．

上述表明结构和化学键考虑之间紧密联系的例子，粗略地给出了**一开始**就知道固体原子尺度结构的极大优越性的一个方面．当然，结晶学家在减轻凝聚态物理学家辛劳上的无价贡献的另一方面是对称性．正如早先指出的，晶态固体所特有的平移群和商群的对称性大大简化了其电子态和振动态的理论处理．这种对称性在任何层次上都不进入非晶态固体物理，因为它依赖于长程序的存在．

注意，即使对于晶体，对称性和群论的考虑也给不出什么有关固体**化学**性质的信息．这恰恰是因为晶体对称性反映了固体结构的长程序而不是短程序的特征．从化学键的观点看短程序是最重要的．正是这个原因，对几种晶态的情况，在前面讨论结构和化学之间的联系时，强调了短程序（这里简要地用配位数 z 表示）．现在转到玻璃结构的问题，下面的说法决不会过分，即**在非晶态固体的结构中短程序是极为明显的**．这样，晶体和玻璃本质的差别“仅仅”在于后者失去了长程序．

从对凝聚相原子尺度结构**研究**的观点看，晶体与玻璃的差别要本质得多．虽然对晶态固体，结晶学的数据给出了详细的，相当完全的关于原子平衡位置的信息，提供了进一步加深对材料了解的很好的起点，而对非晶态固体，原子排列本身就是一个困难的、不易解决的课题．正如本章最后一节所述，缺少长程序使我们很难从衍射实验中得到结构的信息．然而，关于非晶固体的结构我

们现在已能说得很多了，其图象不再象 1932 年 Zachariasen 在他的经典文章中开头所描绘的那样暗淡，他写道："必须坦白地承认，对于玻璃的原子排列，我们实际上什么都不知道"。

逐渐搞清楚的图象原来是和 Zachariasen 提出的无机共价玻璃的均匀的连续-无规（continuous-random）模型一致的。在本章和下一章将讲述三个值得注意的连续-无规模型：

1. 连续无规网络，适合于共价玻璃结构。

2. 无规密堆积，适用于简单金属玻璃结构。

3. 无规线团模型，适用于聚合有机玻璃结构。

尽管这些模型在某种程度上必然是理想化的，但它们给出了主要几种非晶态固体原子尺度结构的最好的可用图象。很多证据支持这些模型；我们将给出某些有关实验结果。

所有连续无规模型共同的特点是其表述本质上都要涉及**统计分布**的运用。非晶态固体结构方面所属的范围可能比较合适地称做**随机几何**（stochastis geometry），这是一个也包括逾渗理论的课题（将在第四章讲述）。

在给出非晶固态结构模型特点之前，先引进几个在定量描述原子尺度结构方面有用的数学量（参数、函数等）。最简单的办法是以熟悉的晶体结构作为例子，为此选择面心立方点阵。对于将要讨论的头一个连续-无规模型，即简单金属玻璃的无规密堆积模型，也需要这种密堆积结构作为晶态的类比。

§2.2 晶态密堆积的回顾

元素（或单原子）的固体是由一种类型的原子组成的固体。在周期表里的一百多种元素中，约有 55 种（包括大多数金属以及五种稀有气体晶体）通常形成晶态固体，其周期性点阵相当于如下几何问题的某一解，即我们怎样才能把极多的同样的硬球排列起来，

使它最有效地填满空间？"硬"球是指这些球可相互接触，但不能重叠；"极多"实质上是指无穷多(或者更确切的，是指和典型的宏观固体样品中原子数可相比的数目，如 10^{20} 左右)；"最有效的"是指使球所占有的空间比例最大(或者等价地说单位体积中球心的数密度最大)．这个问题(我们将看到存在着无穷多密切相关的不同提法)的基本解是 Kepler 1611 年发现的面心立方（fcc)。

在讲述 fcc 格子之前，我们应该先描述较简单的一维和二维密堆积结构．一维的"球"简单的是一线段，一维空间(无穷长的线)可由等长的线段首尾相接地完全填满．二维问题相当于在平面上最有效地排列等同的不重叠的圆圈，其解在图2.1中用粗圆圈表示．每个圆和其它6个圆相接触，这些圆占据了

$$\pi/(2\sqrt{3})=90.7\%$$

的平面面积．在图中用字母A标记的圆心所形成的点阵叫三角点阵，这是二维密堆积的唯一解．

三维空间的密堆积可按如下做法．把相同的球排列成每个球

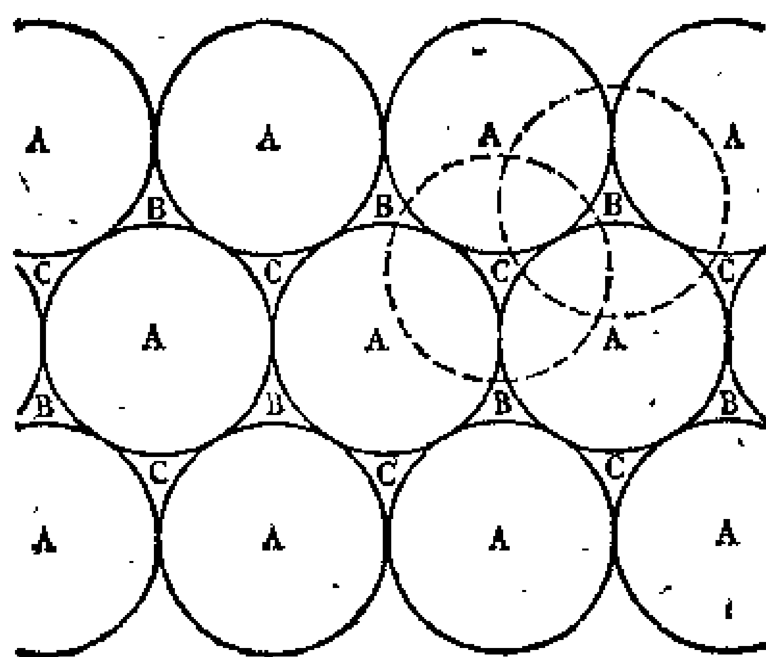


图 2.1 球的晶态密堆积，从层A开始，第二层堆于其上，占据B或C位置，如图所示．层序列…ABCABCABC…相当于立方密堆积，球心排列成面心立方（fcc）点阵．

都有 6 个近邻的，球心共面的无限延展的一层，则过球心的截面就对应着图 2.1 的二维密堆积. 现把另一同样的层放到第一层上，有两种方式可得到层间最紧密的堆积. 如果球心在 A 点阵上的固体圆记为第一层，那么第二层的球心放在图 2.1 中间隙位置(相对于 A) B 或 C 上，均可得到紧密的堆积. 对于这两种情况，一层中每个球都和 3 个相邻层中的球接触. 如果第一层为 A 点阵 (即球心处在 A 点阵上)，第二层为 B 点阵，那么类似的对第三层，球心落在 A 或 C 点阵的点阵座之上均可得到密堆积. 如此重复可得到每个球和另外 12 个球相接触的堆积，这是最有效的三维堆积. 三维密排堆积的填充因子，定义为球所占据的空间比例，是

$$\pi/(3\sqrt{2}) = 74.0\%。$$

与二维情况不同，对三维情况还没有一个所有数学家都满意的，更紧密堆积不存在的“严格”证明. 在一篇正式的数学论文中 Rogers (1958 年)证明了填充因子的上限约为 0.78 (这仍然看作是同等硬球密堆积的“严格的”最低上限)，他失望地写道“很多数学家相信，而所有的物理学家们只**知道**” 0.74048 (相当于此处所讲的晶态密堆积)是可能的最好堆积. 我们也只好如此.

由于在堆积中附加每一层时都有两种可能的选择，存在着无穷多种填充因子为 74%，配位数为 12 的密堆积结构. 层堆积顺序为 $\cdots$ABCABCABC$\cdots$ 具有立方对称性，是面心立方结构；$\cdots$ABABAB$\cdots$有六角对称性，是六角密堆积 (hcp) 结构. 可以构造出任何没有一定次序的非周期的堆积，它们在密堆积这点上是等价的.

这样，借助于任意的重复次序，可以造出无穷多种晶态结构. 在自然界里这种可能性体现在某些层状晶体呈现出大量的晶态变态(称为“多型体”). 层状晶体是一些分子晶体，其中强键合的分子单位在二维方向以宏观尺度扩展，在第三个维度上只限于原子

尺度。PbI_2 和 CdI_2 是层状晶体，其中二维扩展的分子由夹在两片碘原子中的一片金属原子组成。构成分子单元"表面"的碘原子阵列是三角点阵。从某一层 (A)开始，向上堆第二层，有两种堆法(图 2.1 中 B 或 C)，均可使碘原子片间最接近。由于层间相互作用十分弱，不同的堆积方式之间的能量差别非常小，因而可得到许多不同的多型体。由于 Pb 和 Cd 的离子半径要比碘的小很多，在这些晶体中碘近似于密堆积的阵列。因此，这些层状晶体提供了同等硬球晶态密堆积多样性的物理实例。

现在回到元素晶体，我们注意到在室温钴的 fcc 和 hcp 结构之间的能量差非常小。小的钴晶体表现出无规层堆垛序列的密堆积结构。应该注意，即使是无规的非周期性的堆垛序列也是高度有序的：对垂直于层的轴有三角的 C_{3v} 对称性，在平行于层的二维方向有平移周期性。

§2.3 结构的不完全的描写

现在可以引入几种定量地或数值地描述固体点阵的方法，也用于说明刚刚讨论过的 fcc 结构。此处**点阵**可理解为给定固体中与原子振动的平衡位置相应的点或位置的几何阵列。在我们使用点阵一词时，点阵座的阵列是在广义的没有周期性和对称性的考虑下理解的，因为这些方面是非晶态固体所缺乏的。

对点阵完整的说明自然由所有点阵座的坐标组成。对晶态固体，这是能够办到的，而且(一般假设理想晶体)非常简便，只要给出单个元胞中少数几个原子的位置，以及三个平移矢量，重复应用这些矢量，由元胞的基得出全部结构。对非晶态固体类似的完全描述是不可能的。因而我们必须满足于对点阵的不完整的，一般具有统计特征的信息。下面将讲述几个对结构的这种不完全的描述方法。

2.3.1 配位数

对一晶体，给出其点阵结构不完全描述的最简单的一个数字参数就是配位数 z，即最近邻数．对许多晶态形式为 fcc 结构的金属元素，以及结构相同的固体氩、氪、氖、氙，这个数为 12（z 的最大可能值）．对晶态化合物，单个的数 z 被一小组数代替，它给出晶格中每一不同种类位置的最近邻情况．例如在岩盐结构中

$$z(\mathrm{Na})=6,\ z(\mathrm{Cl})=6,$$

在萤石结构中 $z(\mathrm{Ca})=8$，$z(\mathrm{F})=4$．为便于讨论，我们把配位数仍只看作一个数．

虽然和整个晶体结构比，z 是由太过于简单的数组构成，然而它却传递了大量化学和拓扑的信息，而且是结构信息中最有价值的一条．正如在本章开始所提到的，z 中隐含有化学键性质的信息，因为 z 和短程序的性质紧密相连．配位数和点阵拓扑的密切联系，将在第四章中讨论共价和分子玻璃的网络维性时处理．这里，注意到 $z=1$ 和 $z=2$ 均导致镶嵌在不相连的点阵结构中的分立分子单元就够了：$z=1$ 意味着双原子分子，如在固体氢和晶态碘中那样；而 $z=2$ 意味着闭合环或扩展的线性链，如在固体硫和硒的晶态和非晶态形式中那样．

虽然 z 是晶体点阵的一个非常确定的有价值的特征，但表面上看可能对表示玻璃点阵的特性没有用处，因为最近邻出现在不同的距离上．严格地说，由于距离的分散，非晶态固体中每个原于准确地只有一个最近邻．这并不意味着在玻璃中原子成对（例如在晶态 H_2 中 $z=1$），因为若原子 b 是原子 a 的"最近邻"，b 的"最近邻"例如又可以是 c．如果三个原子组成的三角形的边长为 ab，bc，和 ac，那么，只要 bc < ab < ac，上述情况就可以发生．然而我们不再需要继续这种数学推理，因为实际上在我们所考虑的两种物理对象——晶态固体和非晶态固体之间，最近邻距并没有

这种定性的差别．这一论断的实验证据在于观察到的径向分布函数的第一个峰(相应于最近邻)的宽度，径向分布函数是结构的函数特征，我们马上就要讨论到．峰宽对应于最近邻距的分散度，而在晶体中由于晶体点阵的振动(即使在低温下也会有来源于不确定原理的量子力学的零点振动)峰宽有限．观察到的基本事实是在非晶态固体中第一峰的宽度确实非常接近于相应晶体中的宽度．晶体和玻璃在峰宽上没有实质差别的主要原因，是由于使固体结合的键相互作用根本上决定着短程序．于是在玻璃中和在晶体中一样，短程序在本质上是同样确定的．在这两种情况下，配位数均可由第一峰下的积分面积得到．

晶体与玻璃在最近邻方面主要的定性的差别在前面图 1.6 以及相应的讨论中已给出．这些差别的定量描述在本章中讨论，本章最后一节给出有关这个重要课题的代表性的实验结果．

2.3.2 径向分布函数

为具体起见，我们仍考虑元素固体．把只用单个配位数的想法推广成用一数字序列，它包括了距离超过最近邻的近邻"层"，这样，我们得到更实在一些的结构特征的描述，称为径向分布函数．为了说明这一点，我们回到 fcc 晶体点阵．令 D 表示想象中立方密堆积的小球直径．那么 D 即是相应的 fcc 点阵座位(球心)间最近邻距离．现在任意选一点阵座作为原点，想象该点上有一非常小的，半径 r 可变的球．当 r 从零增加，在 $r=D$ 以前不会碰到近邻点阵座，当 $r=D$ 时，球表面切过 12 个最近邻点阵座．第一个**配位层**由一对数 z_1 和 r_1 表征，z_1 是它切过的近邻点阵座数，($z_1=z$，此处为 12)，r_1 是其半径． 进一步增加 r，会碰到第二组点阵座．对 fcc 点阵，在距原点 $D\sqrt{2}$ 处有 6 个这种次近邻，这样第二个配位层由 $z_2=6$，$r_2=D\sqrt{2}$ 表征．r 再大时，会碰到第三个配位层，包括 24($=z_3$) 个第三最近邻，距原点 $D\sqrt{3}$ ($=r_3$)． 如此

继续下去，得到一分立的配位层序列，第 i 层由 (z_i, r_i) 描述。图 2.2 是 fcc 点阵头 15 个配层 z_i 随 r_i 变化的图，一直到距离 $4D$，共包括 356 个近邻点阵座。(碰巧，一直到 $i=13$，对 fcc 点阵均有 $r_i = D\sqrt{i}$，没有近邻处于 $D\sqrt{14}$ 和 $D\sqrt{30}$ 。) 一般地讲，层间距 $(r_{i+1}-r_i)$ 随 r 增加而减小。

对于固体中一般的原子所定义的径向分布函数(以后简写为 RDF) 是图 2.2 的推广。以任一原子为原点，$\rho(r)\mathrm{d}r$ 给出在距离为 r 及 $r+\mathrm{d}r$ 之间找到一近邻原子的概率。对于每个原子核锁定在其平衡位置(点阵座)上的晶体点阵，RDF$\rho(r)$ 是一些 δ 函数之和，每一项与一配位层相应：

$$\rho_{\text{锁定的晶体}}(r) = \sum_i z_i(r)\delta(r - r_i). \tag{2.1}$$

正如已提到的，对实际晶体，$\rho(r)$ (一些研究者用 $J(r)$ 表示 RDF) 中与配位层相应的峰会由于热运动及零点运动而展宽。尽管有这种展宽，对于晶体实验得到的 RDF 中还可以看到大约一

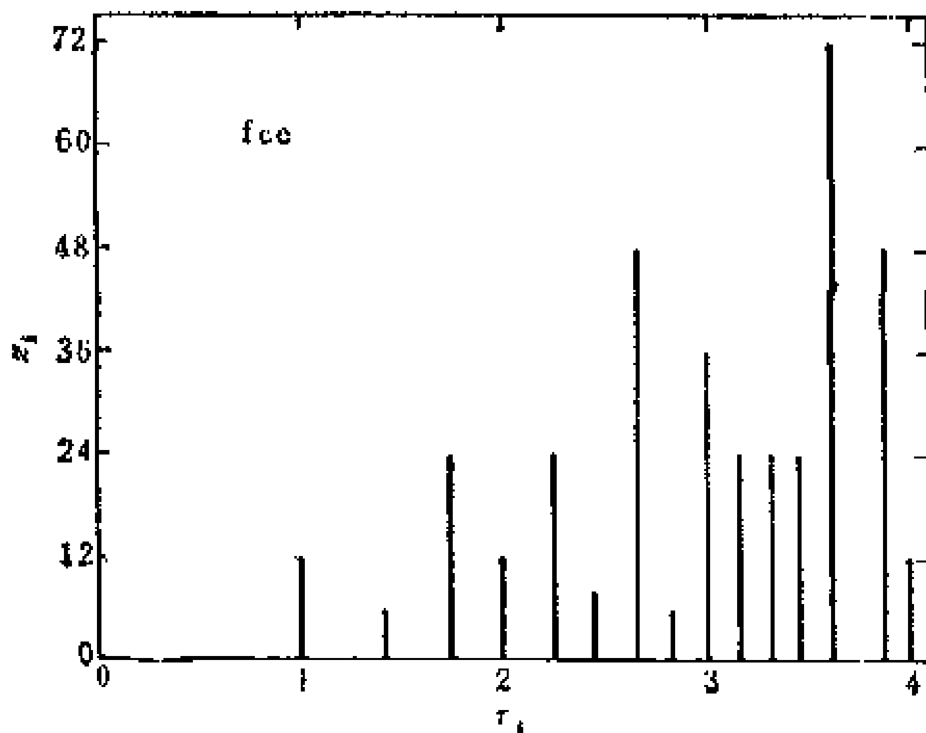


图 2.2 fcc 结构的配位层. z_i 是从给定原子算起中心在距离 r_i 处的原子数.

打配位层的十分确定的峰。再往后，配位层靠得太近(图 2.2)难于分辨。

在玻璃中存在短程序，即有很确定的最近邻及次近邻配位层的直接证据是在径向分布函数中出现清晰可见的第一峰和第二峰。另一方面，玻璃中不存在长程序，这表现在 RDF 中第三近邻以后几乎没有可分辨的峰。类似的说法可用于液体的 RDF。

对于空间无规分布，单位体积平均粒子数密度为 $\bar{n}$ 的点粒子系统，RDF 可直接从体积为 $4\pi r^2 dr$ 的壳层中粒子数的期待值为体积元乘 $\bar{n}$ 而得到：

$$\rho_{无规}(r) = 4\pi\bar{n}r^2. \tag{2.2}$$

在物理上这相应于平均原子间距 $\bar{n}^{-1/3}$ 远大于原子尺度的稀薄气体的 RDF (图 1.6(c))。对于凝聚相，原子间距和原子尺度是可比的。因而在一个半径近似为原子直径的球内，$\rho(r)$ 基本上为零 ($\rho(r) \ll 4\pi\bar{n}r^2$)，这是由于核心电子壳层间的排斥作用，使近邻原子的中心不会进入上述球内。在这种中心附近的空隙之后，紧接着是一个完全确定的中心接近 r_1 的最近邻峰，峰的积分面积等于配位数 z，峰值 $\rho(r_1)$ 大大地高于弥散的背景值 $4\pi\bar{n}r_1^2$，这里 $\bar{n}$ 是固体的粒子数密度(原子/cm^3)。随着 r 的增加，$\rho(r)$ 围绕 $4\pi\bar{n}r^2$ 衰减振荡，最后趋于此值。在非晶态固体中 $\rho(r)$ 向 $4\pi\bar{n}r^2$ 的收敛是快的。RDF 在结构描述方面的效用来自从 $\rho(r)$ 趋于 $4\pi\bar{n}r^2$ 前振荡部分中所得到的信息量。晶体、玻璃和气体(图 1.6 中有相应的结构示意)典型的 RDF 图在图 2.3 中给出。

在 RDF 中 r 值大时的渐近线(图 2.3 中细虚线)给出平均密度的信息。有时采用这个数的另一种形式，即约化的径向分布函数 $g(r)$，它等于 $(1/r)\rho(r) - 4\pi\bar{n}r$。对于 $g(r)$，r 值大时渐近值为零，平均密度出现在初始的负斜率中。

尽管不够完全，径向分布函数仍广泛地用来表征玻璃的结构。这种表征的好处来源于 RDF 可从衍射实验的结果通过傅里叶变

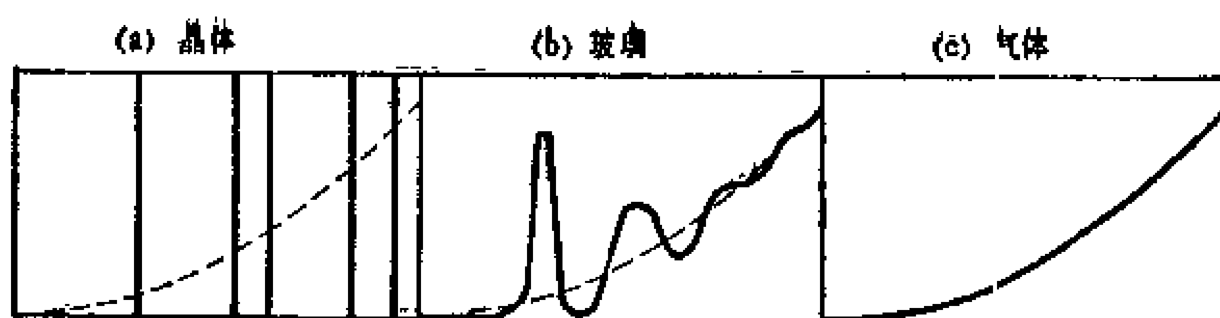


图 2.3 (a) 晶态固球；(b) 非晶态固体；(c) 气体径向分布函数的示意图. 分布与图 1.6 中的原子排列相应.

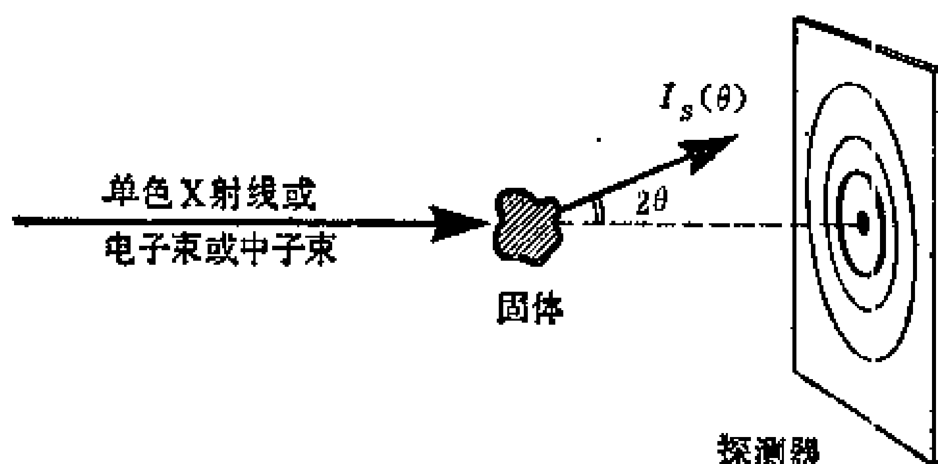


图 2.4 结构探测散射实验的基本布局

换得到. 图 2.4 给出这类实验布局的示意. 入射束是具有选定能量 E 的单一能量的电子、X 射线或中子. E 大小的选择是使入射光子 (X 射线实验)的波长 $\lambda = hc/E$ 或入射粒子(电子或中子实验)的德布罗意波长 $\lambda = h/\sqrt{2mE}$ 与原子间距可比，为 10^{-8}cm 的量级. 测量量是散射相干函数 $I(k)$，散射波矢 k 和观察的散射角 2θ 的关系为 $k = (4\pi/\lambda)\sin\theta$. 径向分布函数 $\rho(r)$ 可从 $I(k)$ 实空间的变换得到. 这个看来直截了当的做法在取数据和处理数据时,实际上包含着许多技巧和技术上的困难.

图2.4 中简略表示的这类散射实验常用于判断材料的非晶性. 晶态固体,不管是粉末形式或细粒的多晶形式,均显示出由一些尖锐的环组成的衍射图形. 非晶态固体的特征是给出较为弥散的带.

RDF 无疑地提供了一个有价值的表征结构的方法. 如我们已看到的,对于最重要的短程序,因而,也对化学键的性质,它给出了至关重要的信息.它也是一个对不同结构模型的关键性的验证.然而在这方面也表明,一个给定的观察到的 RDF 并不能和一个确定的结构模型**唯一地**相对应. 换一个说法,对一特定的非晶固体,我们可以做出相当宽范围的拓扑上有区别的结构模型(当然,具有同样的由 RDF 所确定的短程序),它们都给出彼此间无区别且与实验观察相一致的 RDF. 这种让人失望的事态(将在第四章进一步讨论),产生了令人不安的含混性. 结构之谜仍然存在. 然而,RDF 的使用大大地缩小了可能的结构的范围. 仔细地分析 RDF 数据,清楚地表明非晶态固体的微晶模型是站不住脚的. 相反地,这类实验以及其解释表明一些模型,如在本章余下部分要讨论到的金属玻璃密堆积模型,共价玻璃的连续无规网络模型是可用的.

2.3.3 扩展X射线吸收谱精细结构 (EXAFS)

由于在X射线谱中较宽的区间内有可供使用的强辐射源,最值得注意的是同步加速器中沿着弯曲轨道快速回旋的相对论性电子的光辐射,有可能产生一种实验技术,它给出的信息可以弥补以前讨论过的散射技术之不足. 这种技术按英文字首缩写称为 EXAFS, 意为扩展的X射线吸收谱精细结构 (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

通常的散射实验中得到的 RDF 受到限制,它仅描述固体中**一个平均的原子**的周围环境. 这对元素固体是足够的. 但对不同种原子组成的固体,这种平均的图象漏掉了一些有关化学关联及原子间键合性质的有价值的信息. 考虑一典型的共价键硫系玻璃 As_2S_3. 在这种材料中,与实际的短程序相应的配位数 $z(As)=3$, $z(S)=2$. 但从散射实验给出的 RDF 第一峰下的面积得到的是

2.4，相当于加权重的平均。正是在这一点上 EXAFS 技术有其特殊的作用；它使人们可能直接研究固体中每一种原子分别的贡献。（我们希望能够更进一步对每一种原子，不仅仅直接确定最近邻数及其径向位置，而且还能确定它们化学上的同一性。然而，仍然需要做进一步的分析，才能推断这些特定的信息。）"直接研究"意思是指感兴趣的信息可以从实验测得量的广义傅里叶变换中得到。应用 EXAFS 技术，代替从电子散射实验或X射线散射实验得到的平均原子 $\rho(r)$RDF，可以得到每个组分的 RDF，即相应于 As 原子和 S 原子分别所处的几何环境的 $\rho_{As}(r)$ 和 $\rho_{S}(r)$。在 As_2S_3 中，我们会发现两个函数最近邻的第一峰处在同样的 r 处。然而第一峰下的积分面积 $\rho(r)dr$，对 $\rho_{As}(r)$ 是 3，对 $\rho(r)$ 是 2。无论在晶态和非晶态中，表征 As_2S_3 的短程序均为：每个砷原子和 3 个最近邻硫原子共价结合，每个硫原子则和 2 个近邻的砷原子键合。

EXAFS 技术简单地讲是在谱线的X射线部分的光学吸收实验。作为光子能量的函数而测量光学吸收。增强光子能量，当入射光子有足够的能量使固体中原子电离，即把深深地束缚于心态中的电子激发到非束缚的类自由电子状态，则吸收谱上可观察到一吸收边或吸收的陡增。在这以后的高吸收平台上，可以看到随着光子能量的变化而振荡的精细结构。正是这个特殊的精细结构包含着结构的信息，其作用类似于早先在结构的衍射研究中讨论过的相干函数。特定的X射线吸收边的谱的位置是某种原子所特有的这个事实，使 EXAFS 方法可分别探索固体中不同种类原子的环境。

虽然 EXAFS 技术具体做法上和结构研究用的散射技术稍有不同，但所依据的物理本质上是类似的。这是因为在EXAFS中看到的谱的精细结构基本上是在原子尺度上电子衍射的表示。从一吸收原子中向外发射电子，碰到近邻原子，会被散射回来，并在此

处波函数振幅被发射和返回波之间的干涉所改变。这种在吸收原子位置上激发态波函数振幅的变化，反过来改变光子吸收过程的矩阵元大小。对于给定的光子能量，通过回波光程差干涉信号与点阵的结构相关，而对于给定的结构，通过辐射电子的有效波长将随光子能量变化。这样，EXAFS 相当于一种衍射技术，其探测用的入射波是**在样品内**一选定类型的原子位置上产生的。

2.3.4 泡沫——原子元胞集合成的蜂房

数学家有 Voronoi 多面体或 Dirichlet 区的概念，对物理学家则是原子多面体或维格纳-赛茨（Wigner-Seitz）元胞。它把空间的分割描绘成和点阵座对应的元胞状近邻。迄今我们只注意了作为原子核平衡位置的地点。大家都会记得在固体中总体积的相当一部分被原子实中的电子占据，其波函数扩展的范围通常给出了原子间最近距离的极限。点阵结构的元胞表征提供了一个对以前只注意描述位置的观点（如配位数，RDF）的补充。对于密排结构，采用元胞观点是自然的。此处我们引入它，是因为发现在概念上对说明非晶态金属结构模型的拓扑性质它是有用的。

围绕某一点阵座的原子多面体或维格纳-赛茨（WS）元胞定义成这样的一个多面体，其内部包含所有离该点比离任何其它点阵座更近的空间点。由于组成元胞的每个边界面是到两个点阵座等距的点的轨迹，因而元胞可以由所选的原子到其近邻的连线（或"键"，在本章接近结尾处将讨论命名的问题）的垂直平分面构成。对配位数为 12 的 fcc 格子，原子多面体是菱形十二面体。这个特殊的多面体作为体心立方（bcc）结构金属的第一布里渊区可能是人们最熟悉的了。（实空间的 bcc 点阵在 k 空间的倒点阵是 fcc 点阵，布里渊区和倒点阵座的关系，同 WS 元胞和晶体点阵座的关系一样。）

碱金属内聚能的维格纳-赛茨处理中，原子多面体的作用值得

简短的离题讨论一下，因为这个简单的图象提供了对金属结合属性的清晰了解。自然，同类的考虑可用于非晶态金属的结合。对简单的单电子原子如碱金属(在满壳层外只有一个电子)，关键是从自由原子过渡到固体时价电子所经受的变化的性质。对自由原子，通常薛定谔方程的边条件是在无穷远处电子波函数趋于零。在晶体中，对在导带底处 $k=0$ 的波函数，边条件改为在原子多面体的面上的法向微商为零。对于对称的 fcc, hcp 和 bcc 晶体的 WS 元胞，用一等体积的球代替多面体是好的近似。令球半径为 r_0，波函数的径向微商在 r_0 处为零。其作用是使波函数在 r_0 处的振幅比在自由原子中的大些(由于在无穷远处边条件为零，自由原子的波函数很快收敛到零)。这意味着与原子波函数相比晶体波函数在 $r=0$ 和 r_0 之间累积曲率较小。曲率小意味着动能小。这个漂亮的论证极好地表达了与电子波函数在固体中退定域相伴随的动能降低，能量的降低提供了单个原子结合成金属固体的推动力。

稍后在讲到共价键时还会再进行这类量子力学能量方面的讨论，但现在回到几何，这是本章主要课题。显然，对一无穷大的点阵，包围所有点阵座的原子多面体会充满整个空间。图 2.5 给出二维无规点阵中一部分的二维 WS 元胞(是多边形而不是多面体)。对于一个三角形点阵，即和图 2.1 中圆心相应的二维密堆积点阵，其点阵座的 WS 元胞是全同的规则六边形，它本身定义了一个叫做蜂房点阵的二维点阵。数学家一般把这种由多边形(二维)或多面体(三维)或多角体 (poloytopes)——推广的 d 维多面体(在较高维数中)——填满的空间叫做**蜂房**。三维蜂房的其他名称是固态镶嵌 (tesselation) 以及(特别适合于不规则结构的)**泡沫** (froth)。

对于我们的标准三维例子——fcc 点阵，形成蜂房元胞的所有原子多面体均相同("规则的"蜂房)。这是晶体学中 fcc 结构每个元胞只有一个原子的结果。这种情形下 WS 元胞也作为晶体晶胞的一种可能的选择。(用数学家的术语，Voronoi 多面体也是偕

助于平移群操作可以填满空间的平行多面体。)对于每个单胞中有几个对称性上不等价的原子的晶体，存在几种类型的原子多面体，但为简单起见我们将集中于金属元素。对于 fcc，hcp 和 bcc 金属(总起来，80% 以上的金属元素属于这三种结构)每样都只有一种形状的原子多面体。正如已经提到的，对 fcc 结构，这是菱形十二面体(将在图 2.7 给出)。对 hcp 结构，是与 fcc 十二面体有区别但又有关的十二面体。而对 bcc 结构，则是由 8 个六边形，6 个正方形组成的十四面体("截角八面体"，熟知为 fcc 和金刚石结构的第一布里渊区)。

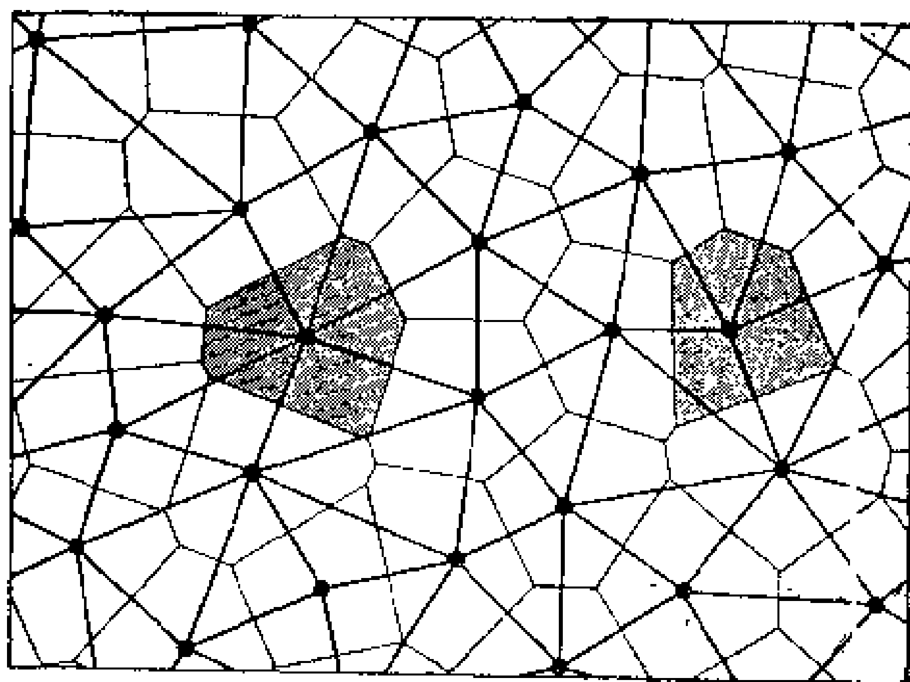


图 2.5　由一不规则点阵所确定的平面多边形划分。黑圆点表示原子位置，Voronoi 泡沫的 Wigner-Seitz 元胞由细线表示(用阴影示出两个元胞)，用粗线表示这简化图中的化学键。

从晶态金属过渡到非晶态金属，作为前者特征的单原子多面体被许多不同的多面体的**统计分布**所代替。规则的蜂房被无规的互不等同的元胞泡沫所代替。WS 元胞或 Voronoi 多面体的分布可以用来从数学上刻划结构的拓扑，相信它可以最好地代表非晶态金属。下面暂时离题，以后再来讨论。

2.3.5 原子多面体和多面体空位

读者可能已经知道另一种充满空间的多面体，和有时联系到晶态密堆积所提及的原子晶胞蜂房十二面体不同．它们是点阵中的八面体和四面体间隙“空位”．为了避免两者间的混淆，我们先来区别这两种互补型的空间填充物(或砖块)以便后面对共价结合可用不同的处理．为具体起见，我们只考虑 fcc 点阵，同样的论述可用于 hcp 及其他密堆积晶体类型．

假定我们想把一些较小的球塞到直径为 d 的硬球按 fcc 排列后余下的 26% 的空间里去，显然，对于小的杂质原子最大的间隙是在基质点阵 $2d$ 密排层之间．从图 2.1 可看出有层间的间隙位置存在(在基质点阵 A，B 及 C 类位置的正上方)：其中三分之一的间隙位置处在低层基质点阵座组成的三角形中心之上，并在上层点阵座位置的正下方；另外三分之一在上层点阵座的三角形中心之下和低层点阵座位置正上方；剩下的三分之一在两层三角形(相对旋转了 60°)之间．最后一组间隙位置是八面体空位，其周围有 6 个晶体点阵球，球心构成八面体的顶点．数目多一倍的另一种间隙位置是四面体空位，每个空位被 4 个互相接触的基质原子球所包围．

八面体的空位要大一些，可以容纳下直径大到 $0.41D$ 的球．这种间隙位置是在 § 2.2 中讨论过的层状晶体 PbI_2 和 CdI_2 中 Pb 或 Cd 离子占据的位子．直径大到 $0.22D$ 的球可以填入小一点的四面体空位．

这样定义的间隙多面体，其边线为点阵座间的连线，边相应于原子-原子键，在普通的晶体点阵球-棍模型中，用小棍表示．这些多面体总起来——对 fcc 点阵 2/3 是四面体，其余为八面体——填满空间．(重要的是应注意，不论四面体或八面体都不能**单独地**砌满空间．)

组成间隙多面体的键网络提供了一个结构表示，它是和原子多面体的 Voronoi 网络（或元胞泡沫或蜂房）互补的。更精确一点，每一个是另一个的拓扑反演。关于它们之间关系的这种论断的证明稍后在键网络的表征用于共价玻璃时再给出，这种应用是最合适的。现在只要知道这两种网络之间明显的区别就行了，两者都是同一点阵从不同观点出发的表示。

我们最初的兴趣在于非晶态金属，这是具有相当紧密的堆积结构的材料。对于金属玻璃合适的近似是以原子元胞蜂房的 Voronoi 多面体为基础的模型。对于晶态密堆积，我们知道蜂房完全由十二面体组成。现在我们继续讨论非晶密堆积原子多面体特征的分布。

§2.4 无规密堆积

2.4.1 经验的无规密堆积（rcp）结构

几何结构的观念早已存在，谷物是一个人们熟悉的例证。几千年来，在换货和贸易中，谷物是用体积量度的，这是被一些相互接触并无规排列的宏观粒子所占据的体积。圣经（路加福音第六章38节）揭示了存在着对基本结构观念早期的，显然是广为传播的了解：

> 你们要施舍，你们也就受施舍。人们会好好斗量，挤实，摇紧，满溢外流，倒在你们怀里。因为你们怎样斗量给人，人们也将同样地斗量给你们。

这段叙述的“好好斗量”包括了我们将要讨论的两个关键要素：无序性（“摇紧”）以及某种意义下的密堆积（“挤实”）。在现代（1970年以后），这种**无规密堆积**（rcp）结构显示出其在**微观**尺度上的意义：**目前它提供了非晶态金属结构最满意的模型**（Cohen 和 Turnbull, 1964; Cargill, 1970, 1975; Chaudhari 和 Turnbull, 1978）。

下面一类实验得到了重复性很好的结果．快速地把大量尺寸相同的硬球填人一表面不规则的容器中(避免采用平面，这会使球易于排列成层，从而形成晶态密堆积区域)．从得到的无序但稳定的位形，可用直接测量确定球心的坐标(虽然是很麻烦的)．类似于晶态情形，采用同样的数和函数的方法，可按不同程度的完整性来表征这样得到的 rcp 点阵．对一个拓扑无序点阵，不同部分的特性描述通常取统计分布的形式．

首先考虑原子多面体(维格纳-赛茨元胞， Voronoi 多面体)．对于 fcc 点阵(以及对任何每个元胞中只有一个原子的晶体点阵)，其结构参数是单值的，仅由单一的几何体组成——此处是菱形十二面体．对于 rcp 点阵，单一的多面体被不同尺寸和形状的多面体混合物代替． rcp 原子多面体的平均尺寸超过 fcc 多面体(对于由同样尺寸的球堆成的结构)的尺寸，比例为 0.7405/0.637．此处，0.7405 是 fcc 或 hcp 点阵的填充因子(球体积在空间所占的比例)，0.637 是无规密堆积的相应量． 从经验上讲，后者的确定性和重复性惊人地好．不同种类的实验都得到这个结果，例如把滚球摇人器壁不平整的容器或放在橡皮气球袋中揉捏，或放人油内，或用计算机模拟这类过程．与这类实验的现代形式有关的一些人是 Bernal (1965)，Scott (Scott 和 Kilgour，1969) 以及 Finney (1970)． (“Bernal 结构”有时用来作无规密堆积的同义词，称作“致密的无规堆积”．)如已指出的，这些实验有古老的经验；很快我们将讨论一个有趣的例子．

对 rcp 结构，填充因子为 0.637 意味着用同样尺寸的球，无规密堆的致密度(或填充空间的“有效”程度)大约是晶态密堆积的 86%．对于仅通过吸引势相互作用的硬球(对稀有气体固体，其原子具有封闭的壳层结构，通过分子力或范德瓦耳斯力相互作用；或对金属，其正离子通过传导电子相互作用，这是一个粗糙的模型)，晶态密堆积相应于位能的绝对值极小，因为这种排列给出最大的

堆积密度.

按理而言，无规密堆积在位形空间中要对应于定域的能量极小值. 尽管它是亚稳排列，相对于相近位形的能量，这个极小值是很深的，因为通过和近邻球(典型的是6个)的接触，每个球的位置都被锁定了. 企图通过增加密度连续地从无规密堆积过渡到晶态密堆积是不可能的. 为了实现亚稳→稳定的转变，必须先拆散原结构然后再重排到一起(要经过一低密度从而能量相当高的位形). 这样，从 rcp 转换到 fcc 是一种重构 (reconstructive)，需要拓扑上的变化. 这完全类似于具有连续无规网络结构的共价键玻璃晶化时需要打开和重新成键一样. 这将在§2.5.3中讨论. 在上述两种情况下，非晶态→晶态的转变，一般是先形成晶态核，然后玻璃/晶体的分界面向外扩展，晶核长大，非晶基体减小.

在宏观的硬球密堆积实验中，全部粒子间的长程吸引力通常由外压力(或重力)提供，而短程的排斥力当然是由球的不可入性给出[这相当于 $r<D/2$ 时 $V(r)\to\infty$，D 是球的直径]. 无疑，这是非晶态金属中原子相互作用十分粗糙的模型. 上一段讨论的硬球 rcp 排列的亚稳性显然从直觉出发似乎有理，而且按照宏观模拟的经验来看也是如此. 应该强调的是对单原子金属的计算支持了这个结论，计算中在考虑微观相互作用时采用了原子间实际的相互作用势. 用这种势(首先，排斥部分相对于硬球排斥而言是软化的)得到的 rcp 结构是亚稳平衡的，即对于小的位移是稳定的. 这种用计算机研究 (Barker 等人，1975) 得到的无规密堆积的漂亮图象将在图2.6中给出.

2.4.2 理论上得出的无规密堆积 (rcp)

我们已从经验的角度定义了无规密堆积. 自然会问是否可纯数学地导出这种结构(类似于在系统研究对称点阵时自然地给出 fcc 和 hcp 结构). 这种从演绎法推导出的 rcp 点阵，除去给人在

知识上的满足外，还可提供观察这种结构时得到的唯一性的理论基础。

几何推演的可能性是 Coxeter (1958) 在一篇题为"密堆积和泡沫"的文章中建议的。一无规阵列产生的 WS 元胞充满空间时，每个面由两个元胞共有，每个边被三个元胞和每个顶点被四个元胞共有(读者可在下次淋浴时观察肥皂泡沫得到证实)。头一点来自定义，第二第三点是因为离三个(四个)不相关点等距位置的轨迹是一条线(点)。如要使多于三个元胞共有一边，或者多于四个元胞的顶点相重合，则产生 Voronoi 多面体的那些中心必须以特殊的对称性相关联。无规堆积的球心没有这种对称性，因而上述拓扑可用于 Voronoi 元胞所形成的"泡沫"。Coxeter 考虑在这种拓扑的规范下是否存在有规则的蜂房(空间分成同样的多面体，每个多面体由同样的规则多边形组成)。在非欧空间，存在着这种空间的填充：在椭圆空间，蜂房的元胞具有五角形面；在双曲空间，元胞有六角形面。在普通空间中无解，除非元胞面的边数有可能精确地等于 5.12 (p 边形，$p = 5.12$)；(5.12 是 $3p^2-13p-12=0$ 的正根，这正是拓扑约束的代数表达式。)对此结果 Coxeter 提出了一个统计解释，使其与我们称为无规密堆积的结构一致。事实上 Coxeter "统计蜂房" (statistical honeycomb)中每个元胞的平均面数是 $F = 12/(6-p) = 13.6$，与经验的 rcp 点阵的观察值极为接近(下面将讨论)。

作为即使对无序系统也存在着拓扑约束的例子，看看 F 的表达式如何得出是有益的。对于 Voronoi 网络或多面体泡沫，三维欧勒-潘卡雷 (Euler-Poincaré) 关系是

$$V - E + F - N = 1, \tag{2.3}$$

其中 V 是顶点数，E 是边数，F 是面数，N 是元胞数。考虑把方程 (2.3) 用到单个孤立的多面体情况，即 $N = 1$。对于立方体：$V = 8$，$E = 12$ 以及 $F = 6$。对菱形十二面体：$V = 14$，$E =$

24，$F=12$. 对我们感兴趣的统计蜂房的"平均"元胞，我们要用到已经指出的泡沫连接特性：每4个元胞(及边)共一个顶点，每三个元胞(和面)共一个边. 因而从这个网络分割出来的单个多面体元胞每三个面(及边)共一个顶点，每两个面共一个边. 加上每个多边形面和 p 个边(及顶点)相接触这一事实，所有这些拓扑信息包含在下式中

$$3V=2E=pF. \tag{2.4}$$

把(2.4)代入(2.3)得到 F 为 $12/(6-p)$.

用不同的眼光来看(2.4)式是有趣的. 假定我们把多边形解释成由三种原子组成的分子，面、边和顶点代表三个不同的原子类型. 每个原子的最近邻是相等数目的其它两种原子. 于是(2.4)式中的数值系数确定组元的配位数(例如每个面与 p 个顶点和 p 个边相邻等等).

应该注意到尽管规则的十二面体满足关系式(2.4)，且 $p=5$，但空间并不能被这种元胞填("砌")满. 用规则的十二面体构造一个三维蜂房是不可能的. 下面我们将看到在无规密堆积的泡沫中十二面体元胞是极少出现的.

注意到在(2.4)式中如令 p 趋于6，面的数目 $12/(6-p)$ 将趋于无穷，也是很有趣的. 这种极限多面体的表面实际上相应于无限二维蜂房，其 Voronoi 多边形是规则的六角形.

现在我们转而考虑无规密堆积多面体的无穷($N\gg1$)集合. 和用于单个多面体的(2.4)式相类似，对整个 Voronoi 网络有关系式

$$6V=3E=pF=(fp/2)N. \tag{2.5}$$

包含在(2.5)式中的情况是每个顶点联系着4个边，6个面和4个元胞；每个边联系着3个面，3个元胞和2个顶点；每个面联系着2个元胞，p 个顶点和 p 个边；每个元胞联系着 f 个面，$fp/3$ 个顶点，$fp/2$ 个边. 把(2.5)的三个方程代入欧勒关系［注意我们现

在可使方程 (2.3) 右边为零，因为对于"无穷"泡沫左边每个量都比 1 大得多]，以 $\bar{p}$ 来解出 $\bar{f}$，从而再次得到结果

$$\bar{f}=\frac{12}{6-\bar{p}}. \tag{2.6}$$

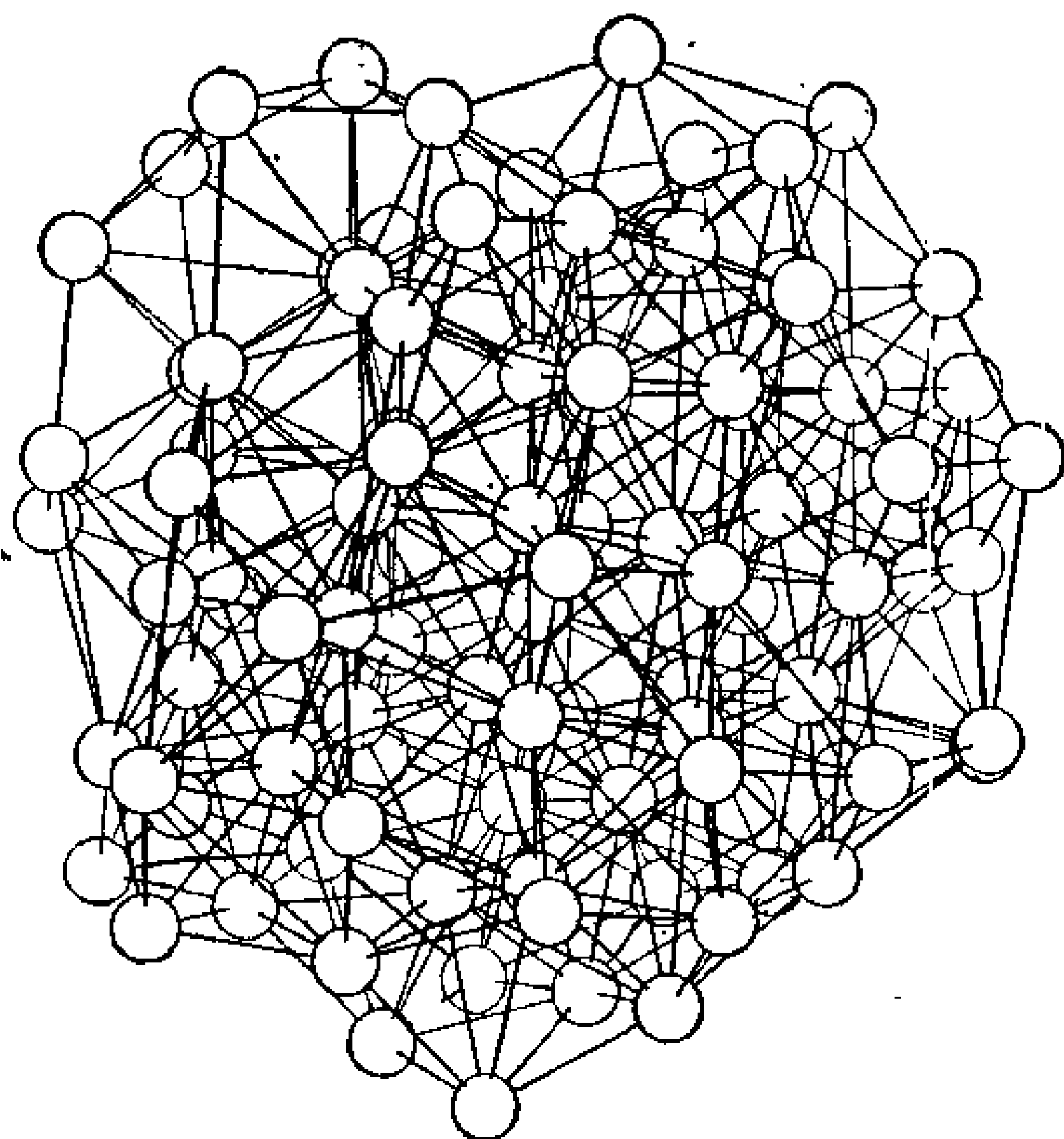


图 2.6 计算机作出的 100 个原子的无规密堆积图形（Barker, Hoare 和 Finney, 1975）. 计算机输入的是实验给出的 Bernal 模型中原子的位置. 假设所有原子对之间按列纳德-琼斯(Lennard-Jones) 势相互作用（将在 § 5.2 中定义），原子的位置可通过位能极小化而"松弛"（relax）. 在此图中，为清楚起见，画的是小球，直径约为 $0.3D$，D是等价的硬球直径. 中心距小于 $1.4D$ 的原子用键相互连接.（从 Macmillan Journals 有限公司 1975 年版权的 "Nature" 257 卷 120 页翻印.）

我们在两个几何量之上都加了一横是为了强调它们的统计解释：$\bar{p}$ 是每个面的平均边数，$\bar{f}$ 是每个元胞的平均面数。

表示 (2.6) 式的另一种方法是

$$\sum_{p}(6-p)F_p=6N, \tag{2.7}$$

这里 F_p 是具有 p 边的面数。对于 N 个中心的所有无规重排而言，求和(从 $p=3$ 开始，F_3 是三角形面的数目)的结果是不变的。对于三维 WS 元胞泡沫，这个拓扑约束相对是弱的。对二维，相应的约束要强得多：对于每个顶点与三边相联系的任何平面泡沫，拓扑要求每个多边形元胞的平均边数严格地为 6。用式子表达，类似于 (2.7) 式的二维表示式是

$$\sum_{p}(pF_p)/\sum_{p}F_p=\bar{p}=6.$$

这个式子用到平面无规点阵产生的二维 Voronoi 网络见图 2.5。这样，甚至完全无序网络的结构都受到拓扑需要的限制，对于限定的维数，约束性更强。在一维情况，自然每个元胞都是(从拓扑角度)相同的——为一线段。

2.4.3 rcp 结构的特征

Finney (1970) 对实验建造的包含 8000 个球的、无规密堆积模型进行了仔细的统计拓扑分析。特别考察了与所得球心阵列相应的 Voronoi 多面体的特点。图 2.7 给出了两个这类不规则的 WS 元胞(同时给出菱形十二面体，这是立方密排的规则 Voronoi 元胞)。

图 2.8 给出一对直方图 (histogram)，这是按照 Finney 对无规密堆积中 WS 元胞的拓扑统计所得到的数据画的。对于 p 的分布，即不同类型的多边型面，最常出现的是 $p=5$ (约占总面数的 41%)，然后依次为 $p=6$(29%)，$p=4$ (19%)，$p=7$ (6%)，

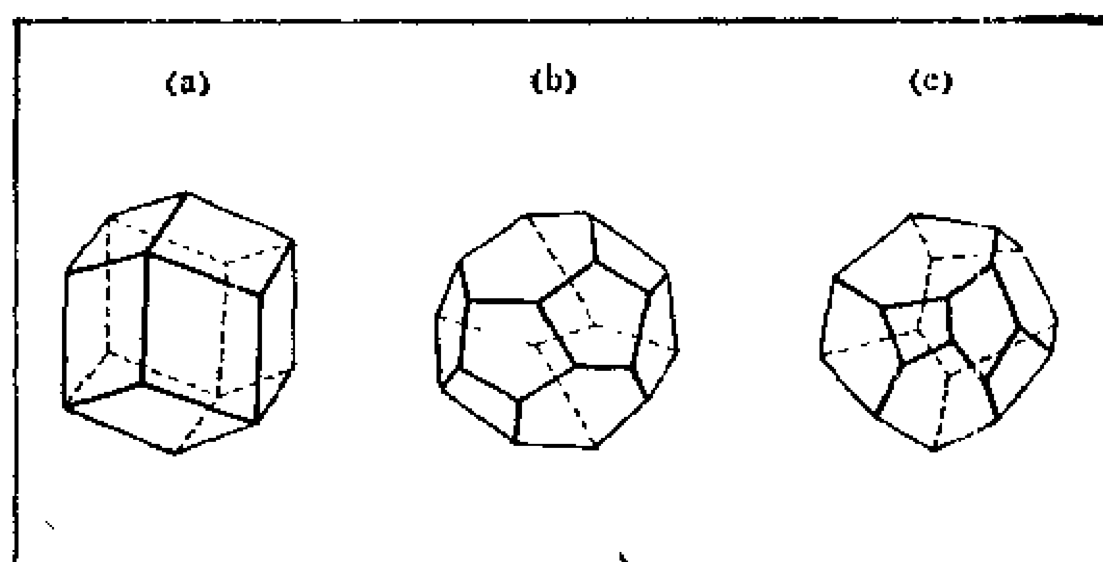


图2.7 (a) 立方密堆积的 WS 元胞 (b) 和 (c) 无规密堆积中出现的两个可能的元胞(引自 Finney 1970).

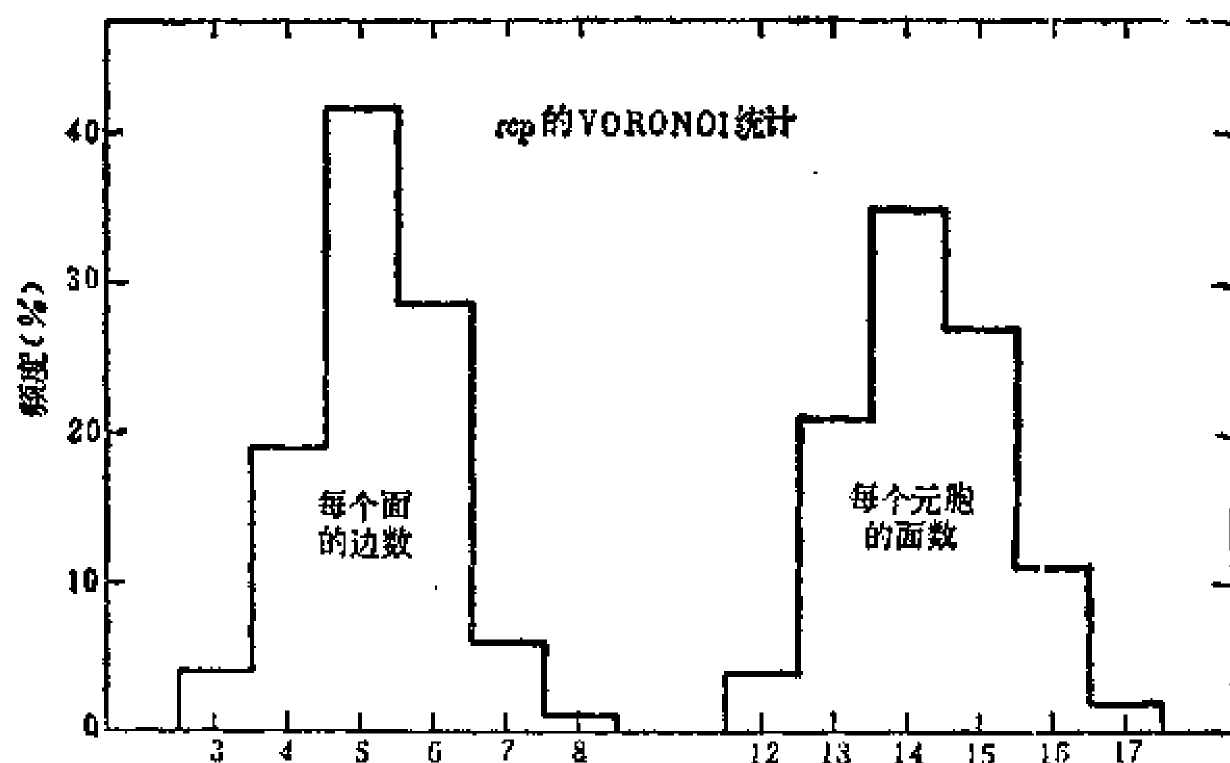


图2.8 Finney (1970) 对 rcp 结构的 Voronoi 泡沫拓扑测得的分布. 五边形面占优势是无规密堆积的标志.

$p=3$ (4%) 以及 $p=8$ (1%). 对于 f 的分布, 即每个多面体中面的数目,最常出现的是 14 面元胞,然后依次为 $f=15$, $f=13$, $f=16$, $f=12$ 以及 $f=17$. 为比较起见注意,对具有单一元胞

拓扑的晶态密堆积，分布图在 $p=4$ 和 $f=12$ 处收缩为 δ 函数.

f 的分布可以用一种方式解释，它对较为熟悉的配位数的构成提供了另一种方法. 我们用稍有不同的**几何近邻**的概念代替最近邻的概念. 几何近邻定义为其 Voronoi 多面体相接触的位置. 接触是指两个原子多面体共一个面. 邻接（contiguity）是在拓扑叙述中所用的另一个术语，我们用**邻接对**（contiguous pair）表示两个几何近邻，**邻接数**（contiguity number）表示环绕一给定元胞的几何近邻数. 邻接数 f 是配位数 z 的元胞类似物. 用到晶体点阵上时，比较这两种不同的短程有序的表示方法，我们注意到，对于某些晶体结构（例如 fcc，$f=z=12$，以及 sc，$f=z=6$）几何近邻数和最近邻数相同，而对其它的结构（例如 bcc，$f=14$ 而 $z=8$）f 超过 z. 对于 bcc 点阵的十四面截角八面体 V/S 元胞，八个六角形面相应于在距离 d 和最近邻的接触，而六个正方面相应于在距离 $d(4/3)^{1/2}$ 处和次近邻相“接触”.

记住这种解释，立即可以看出，图 2.8 告诉我们标准无规密堆积的几何近邻的分布. 直方图说明在 rcp 结构中每种可能的几何近邻数出现的频度. 几何近邻的平均数是 14.3. 分布的峰值靠近 $f=14$，主要在 $f=12$ 和 $f=17$ 之间. 在 rcp 结构中几何近邻位置可以近到等于 d，也可以远到 $2d$. 大多数的几何近邻出现在上述范围的下限端，这从将要讨论到的 rcp 结构的 RDF 中可以看到. 直到 $1.5d$，所有的近邻都是几何近邻.

2.4.4 罐子里的豌豆

前面已提到无规密堆积在人类事务中（如在谷物交易中作为体积的量度）占有古老的地位. 碰巧还有一件两个半世纪以前记载详尽的 rcp 结构 Voronoi 多面体的实验测量. 虽然本书不打算讲历史，但这一段太精彩了，不得不提. 它也提供了一个在科学上通过同样的数学形式（此处为几何），却又自然地发生在完全不同

的领域中相互关连的极好的例子. Stephen Hales 著的**蔬菜力学**(Vagetable Staticks), 副标题为**关于蔬菜汁液的某些统计实验的报告**, 1727 年发表于伦敦. 这本早期的现称之为植物生理学(将"蔬菜力学"改成"植物力学") 的经典著作,突出地包含了许多 Hales 演示"蔬菜吸入水分后产生巨大的力"的实验. 其中之一见图 2.9, 演示罐中的豌豆,吸收水分后胀大,会把罐上重的铅盖顶起来. 为得到此效应的极限,他进一步扩展了实验,他的原始叙述如下:

为了想要试一下是否可顶起重得多的重量, 采用了一端有重物的杠杆, 我把几袋新鲜的豌豆紧压入同一罐中,所用的力分别是 1600, 800 和 400 磅; 在实验中,尽管豌豆膨胀了,但并未顶起杠杆,这是由于压在上面的重量很大,

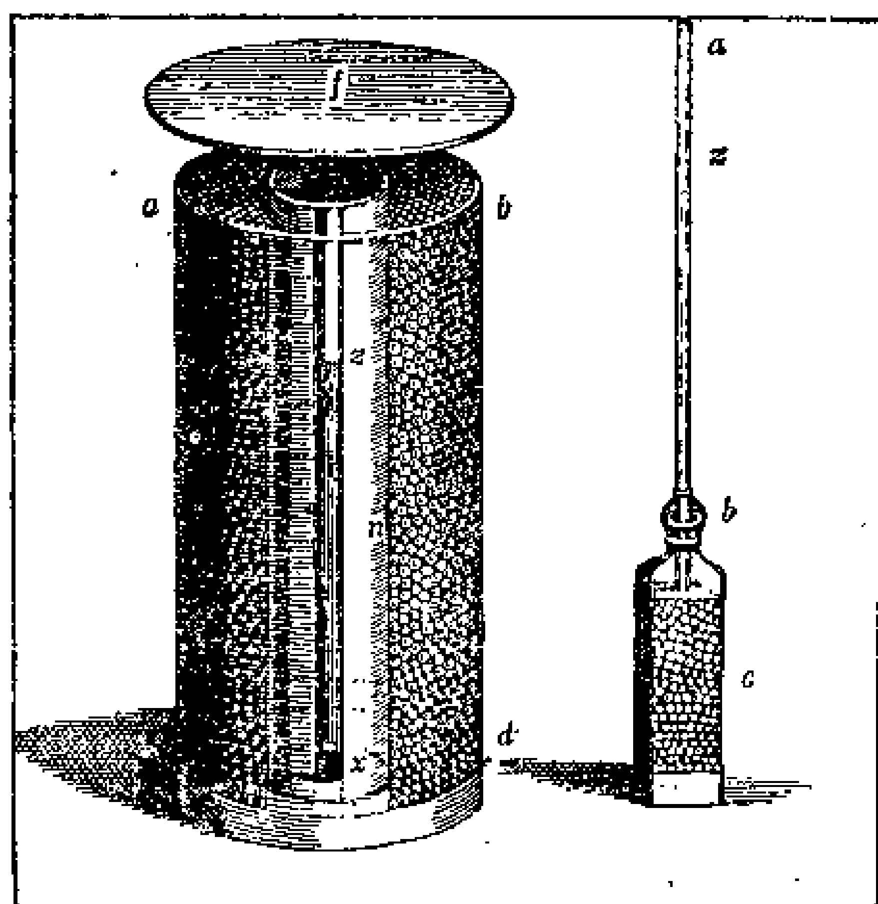


图 2.9 Stephen Hales (1727) 是一位很有天才的生物学家, 他的兴趣包括植物对水分的吸收. 左边给出他用以演示膨胀了的豌豆会产生可观的力的装置. 然而, 当盖子 (f) 的重量大到足以阻止被顶起时,膨胀的豌豆形变成 rcp 结构的 WS 元胞. 右边是 Hales 在有关实验中用的另一装置,瓶中豌豆不能很好地演示无规密堆积, 因为瓶壁为易于产生晶态结构的平面.

增大的体积部分被压入豌豆的间隙之中，恰好把间隙填满，豌豆形成了十分规则的十二面体.

这一工作显然是近代用粘土球或铅弹丸所作等同实验的颇不简单的先驱. 和将给定尺寸的球无规堆满一体积然后压缩总体积不同，在 Hales 的实验中，"豌豆"近似为 rcp 球，当其膨胀填满一定体积时形变成 WS 元胞. 按 Hales 的观点，没有得到所期望的结果("并未顶起杠杆")，因而他可能是失望的，和他通常的仔细作风相反，并未再操心使其观察定量化. 然而很清楚，他所提到的"十分规则的十二面体"相当于说在他的 Voronoi 多面体: 维格纳-赛茨豌豆上五边形面占优势，因为五边形面的出现最能区别规则的十二面体和其他柏拉图式的固体 (Platonic solids). 虽然在 rcp 结构中十二面体本身出现很少，但我们已注意到，在元胞分布的统计特性中五角形面占优势. 于是，现在认为是**非晶态金属微结构**的典型特征，在早期(约 250 年前)系统的**生物学**研究中已观察到了.

2.4.5 维数考虑和局域密堆积的可扩展性

为了简单和易于处理，物理学家通常考查三维系统的一维及二维类似物的行为. 这是一个极好的历史悠久的传统，而且产生了(并将继续产生)许多有价值的见解. 然而，试图把一维得到的特殊结果和结论推广到其它维度，确也常常是危险的. 在本书中我们将会碰到几个这类例子. 事实上，在我们讨论无规密堆积时已碰到这种情况，现在就来弄清楚这一点. 可以合理的采纳如下观点，即 rcp 结构的几何稳定性及由此而来的物理上的重要性来源于: **和一维及二维截然不同，在三维情况，短程密堆积和长程晶态有序是彼此不一致的.**

构造一维的 rcp 结构是无意义的. 由可移动的互不交叠的等长线段(同等硬球的一维等价物)构成的线性阵列，在压缩时必然

变成晶体点阵. 类似的经验表明,在二维情况也不存在稳定的 rcp 结构. 摇动及压缩一等同硬币组成的平面阵列，会使它成为一些二维晶态密堆积区域的集合. 在一维和二维两种情况，晶态密堆积 (ccp) 结构和最有效的局域堆积之间存在着内禀的一致性. 但在三维情况，这是不对的. 这很容易用下列方式说明. 局域堆积的 d 维球,要求每个球都和所有其它的球相接触,最大可能的球数对 $d=1$ 时是 2，$d=2$ 时是 3，$d=3$ 时是 4 ($d=d$ 时是 $d+1$，这是推广到不同维数时一个正确的例子). 把球心当做顶点形成的 d 维多面体空位,对 $d=1$, 2 和 3 分别是一线段，等边三角形和规则的四面体. 在每个维数下，图形都是**单纯形** (simplex)，即最简单的规则多面体. 在一和二维，全等的单纯形可以砌满空间. 但在三维情况无法用全等的不相重叠的正四面体完全填满空间. 这就是为什么在三维晶态密堆积中多面体空位不单纯是四面体,为使结构完满必须有八面体的原因.

假定在二维情况，从三个相互接触的环所形成的密堆积团出发,进一步添加环,使每个新环都和原团中的两个相互接触的环相接.这种做法自动地建立起一二维密堆积结构,环心形成三角形点阵，如图 2.1 所示. 现在让我们在三维情况下做同样的练习,从四个相互接触的球组成的四面体团开始. 这次不会自动地得到唯一的结构. 有可能在一段时间内唯一地以四面体形式为基础建立起紧密的硬球团，每个新球正好坐落在三个相互接触的旧球所形成的等边三角形之上. 这种原子团的局域密度实际上超过了晶态密堆积. 其拓扑也和晶态密堆积 (ccp) 显然不同. 但我们不能一直以这种偏爱四面体的方式来构造球团，很快就不得不出现一些较大的空位才能继续堆下去. 这样，这种像编织物一样的"兔子"在密度竞赛的长跑中最终会被晶态密排 (ccp) 的"乌龟"所赶上和超过.

即使一维和二维的相应结构是不稳定的，上面的论述却提供

了一个了解三维 rcp 结构稳定性的基础。它也给出了在快速淬火的简单固体中，关于出现无规密堆积结构的大体说得通的原因，局域的（即微观的，原子尺度的）密堆积原子团的急速形成使 ccp 结构（由于“有计划的”长程排列，其宏观密度最大）没有机会组成。还可从空间上近视和远视的竞争来了解 rcp 和 ccp 堆积之间的差别。前者缺乏远见地只集中于得到最大的**短程**密度，后者则耐心地采取长远的观点，以得到最大的**长程**密度。在结束本段 rcp 和 ccp 的对比时，我们注意到为了有耐心，必须要有时间，时间是在非晶态固体形成中要慎重控制的要素。

§2.5 连续无规网络

2.5.1 单纯图

假定图 2.5 代表某个二维非晶原子阵列。直径比原子间距小很多的实心圆点，可以认为是原子实。核的位置规定了一组点子，而这些点又决定了两种把平面分成多边形的不同分法，这些多边形区域有明确的定义，并被直线边界分开。一种分法是已经讲过的 Voronoi 或 WS 元胞网络，在图 2.5 中用细线表示。这个结构是唯一确定的，其边界具有和两个最近邻点阵座等距的性质。平面的第二种多边形分法，可用直线连接其 Voronoi 元胞相邻接的那些点阵座得到，在图 2.5 中用粗线表示。这样，形成的多边形都是些不规则的三角形。在三维情况下类似的做法是把空间分成不规则的四面体，其顶点是点阵座，边是联结相邻点阵座的线。由点阵座和点阵座之间的连线或键组成的框架，叫做阵列的**单纯图**(simplicial graph)。“单纯”是因为得到的镶嵌的每一个元胞是单纯形的，即是最简单的多面体（二维是三角形，三维是四面体，四维是“五个顶点”（pentatope）或五元胞（five-cell）等等）。把空间分成不规则的单纯形称做 Delaunay 分法。它是 Voronoi 分法的拓扑逆

转或**对偶**（topological inverse or dual of the Voronoi division）.

一般情况下，**图**是一拓扑客体，它由一组点阵座或顶点和一组键或边（点阵座之间的对联结）组成. 在二维情况，Voronoi 网络本身即是一个图，叫做单纯图的**对偶图**（dual graph）. 如果一个图的每个顶点对应于另一图的一个元胞，并且一个图的每条键对应于另一图的一条键（与它交叉），则两个图是彼此对偶的. 图 2.10 表示三角形点阵和蜂房点阵间的对偶关系. 二维原子的密堆积晶态阵列以三角形点阵作为它的单纯图，以蜂房点阵作为它的多边形原子元胞的 Voronoi 泡沫. 反之，蜂房点阵的原子阵列，例如石墨中一简单的共价键层，以三角形点阵作为它的 WS 元胞的二维集合. 方点阵是自身对偶的，因为它的对偶是另一方点阵.

2.5.2 数学键和化学键：共价图

单纯图是一种拓扑构造，它是前一节讨论金属玻璃 rcp 结构时使用的 Voronoi 泡沫的补充. 然而，在讨论非晶态固体的结构时引进了图的概念，并不仅仅是要在数学意义上使图象完善（虽然

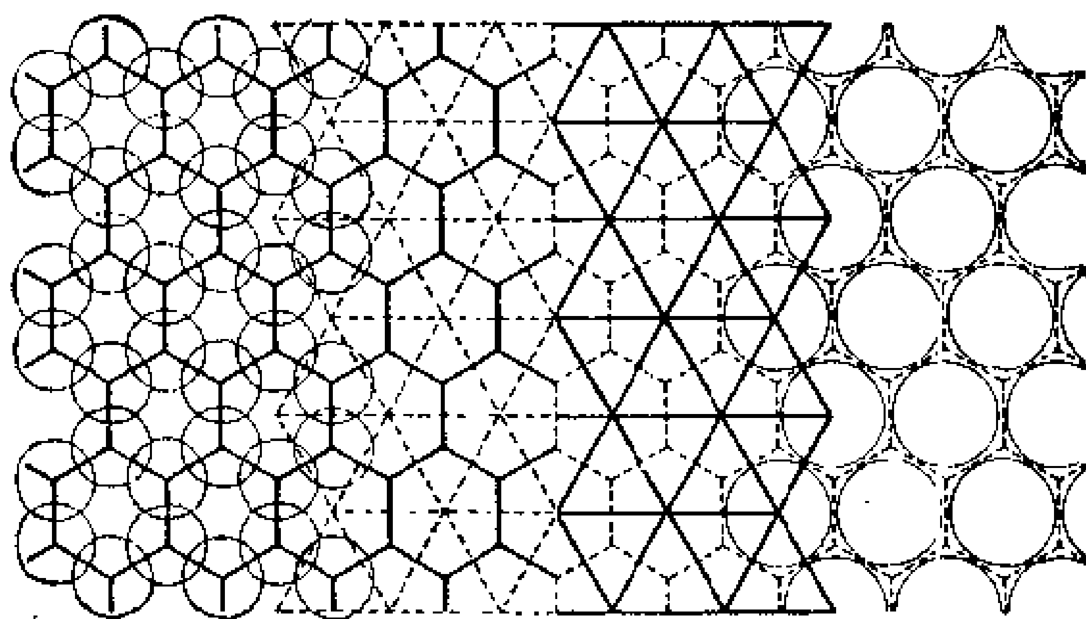


图 2.10 蜂房和三角形点阵之间对偶性的图示. 原子位置点阵的图（粗线）和泡沫（虚线）分别适合于共价键和金属键固体. 共价结构和金属结构示意地画在图的左边和右边，点阵座上放有原子（细线的圆圈）.

它确实完成了这种也许是次要的美学目的)。图提供了一种非常适合今后讨论共价键网络玻璃结构的观点。以后我们讨论逾渗理论时图的概念也是有用的。

常用来表示晶体点阵结构的"球-棍"模型等价于以"球"(原子)为点阵座和以"棍"为键的图。这些模型不仅有助于使固体的结构形象化,而且也是引导思考的有用的工具。作为例子,图 2.11 给出了这种图中比较熟悉的一个例子。这是晶态 C, Si, Ge 和 α-Sn 的金刚石结构的点阵模型;微观上大体沿着 (110) 方向。在一个连续的相互联结的周期网络中每个原子有四面体配位,$z=4$。此结构的骨架是由处在原子中心的座和连接座及其四个最近邻的键所组成的图。这个图**不是**金刚石结构的单纯图;实际上它比较简单,是单纯图的子图 (subgraph)。如果我们来构造金刚石排列的点阵座的 Voronoi 多面体,会发现它们是截角四面体,四面体的每一个尖点被三个小的三角形截面所钝化。于是原子的元胞有 16 个面,相应的单纯图 $z=16$,除去四个最近邻外,每一个点阵座还和 12 个次近邻点配位(成键)。我们将把像图 2.11 这个模型中得到的图叫做**共价图** (covalent graph)。图中只保留了单纯图的数学键,在物理上它们是固体中化学共价键的轴。在共价图中配位数 $z \leqslant 4$。

和金属键一样,在共价键中,相对于自由原子态能量降低的基本机制,也是在凝聚相中价电子退定域使动能减少。然而在这两种情况中导致的几何状态是完全不同的。因为金属中退定域的电子无方向性地向外扩散,填满球形离子实间的区域,如早先提到的,产生密堆积结构。由于这种结构能很方便地用球的密堆积来理解,它们的几何可主要看作是斥力决定的。相反,共价键固体的结构主要是引力决定的,并且更具有量子力学的特征。这种结构提供的最近邻位形,有利于相邻原子间对称波函数组合的定向交叠。保留在我们称之为共价图的拓扑客体中的(数学)键是点阵座之间的

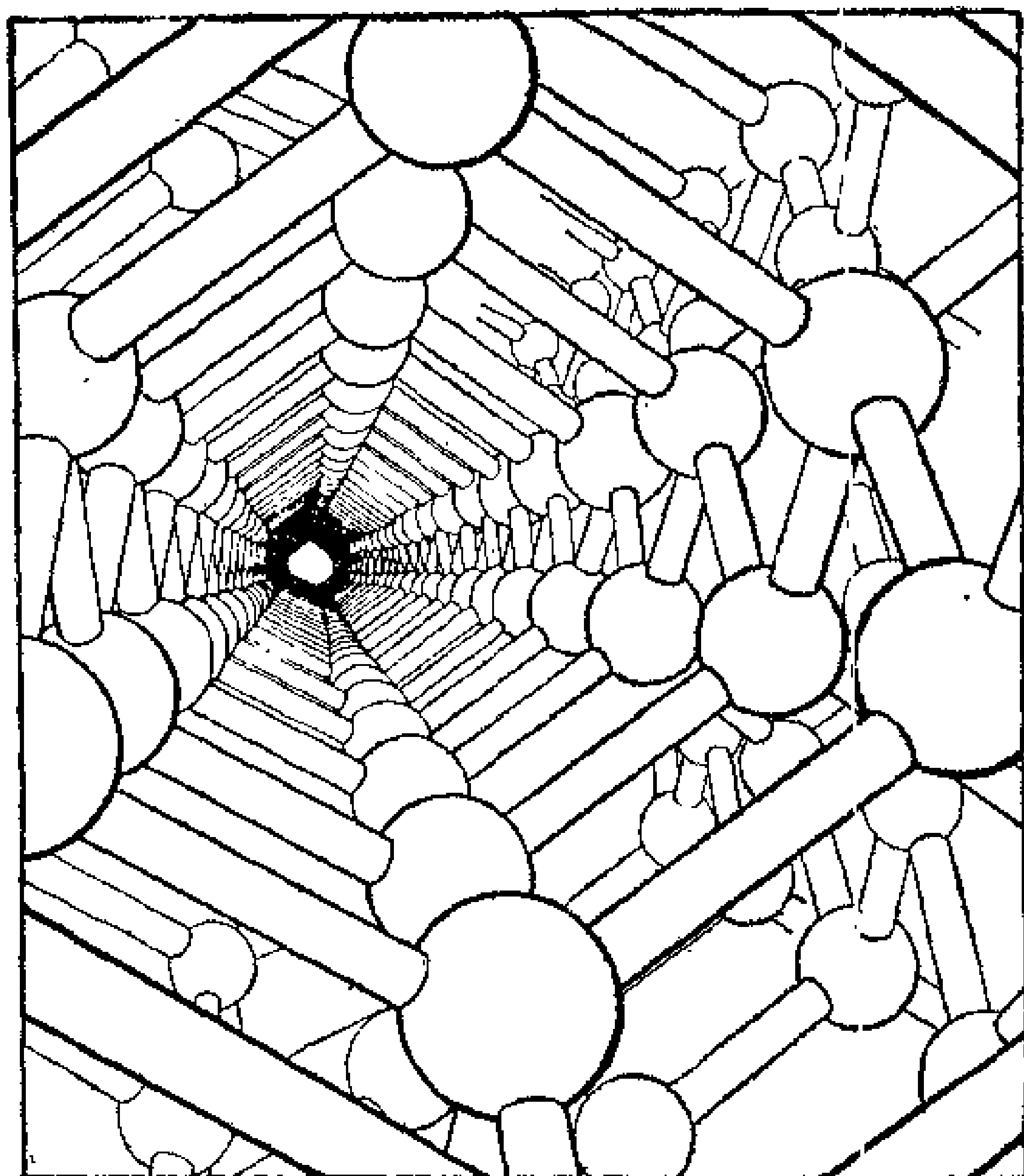


图 2.11 金刚石结构模型[引自 Pauling Hayward (1964) 的图]

连线，相当于原子间的共价键，即发生价电子波函数扩展使动能降低的区域。

严格地说，虽然所有的图拓扑上是一维的，因为它们由可数的一组点和线组成，我们仍将关心维数，它在某种程度上是和共价图的空间维数有关的(尽管不完全相同)。共价网络宏观维数的概念(包括维数为 3，2，1 甚至零)在下一章讨论.这里我们只关心三维共价图，图 2.11 的金刚石结构是一个晶态的例子。现在我们着手

讨论非晶态的共价图。

2.5.3 共价玻璃的连续无规网络模型

1932 年 W. H. Zachariasen 在他的经典文章"玻璃的原子排列"中提出了描述共价键非晶固体结构的模型，后来称做连续无规网络模型（简写为 crn 模型）。虽然 Zachariasen 著名文章中的图 1(b) 是大家很熟悉的，由于它在玻璃结构观念的发展上是很重要的一个里程碑，这里我们将要再次给出，但要稍后一点。先很快地看一下图 2.12 中两个共价图之间的差别是有帮助的。现在大家已熟知图 2.12(a) 的蜂房点阵是对应于石墨中键合的碳原子层的二维共价图。图 2.12(b) 给出一个二元化合物的图，其中每个黑色

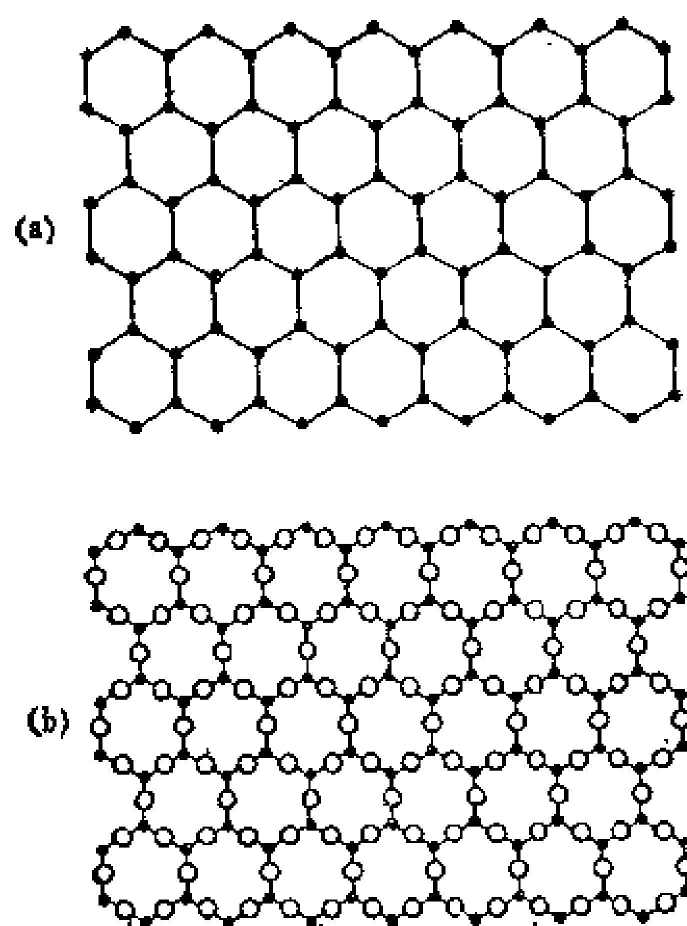


图 2.12 (a) 蜂房点阵和 (b) 缀饰的蜂房。蜂房的拓扑结构和石墨或晶态砷的一层相同；然而缀饰蜂房的拓扑出现在组成晶态 As_2S_3 和 As_2Se_3 的层结构之中。

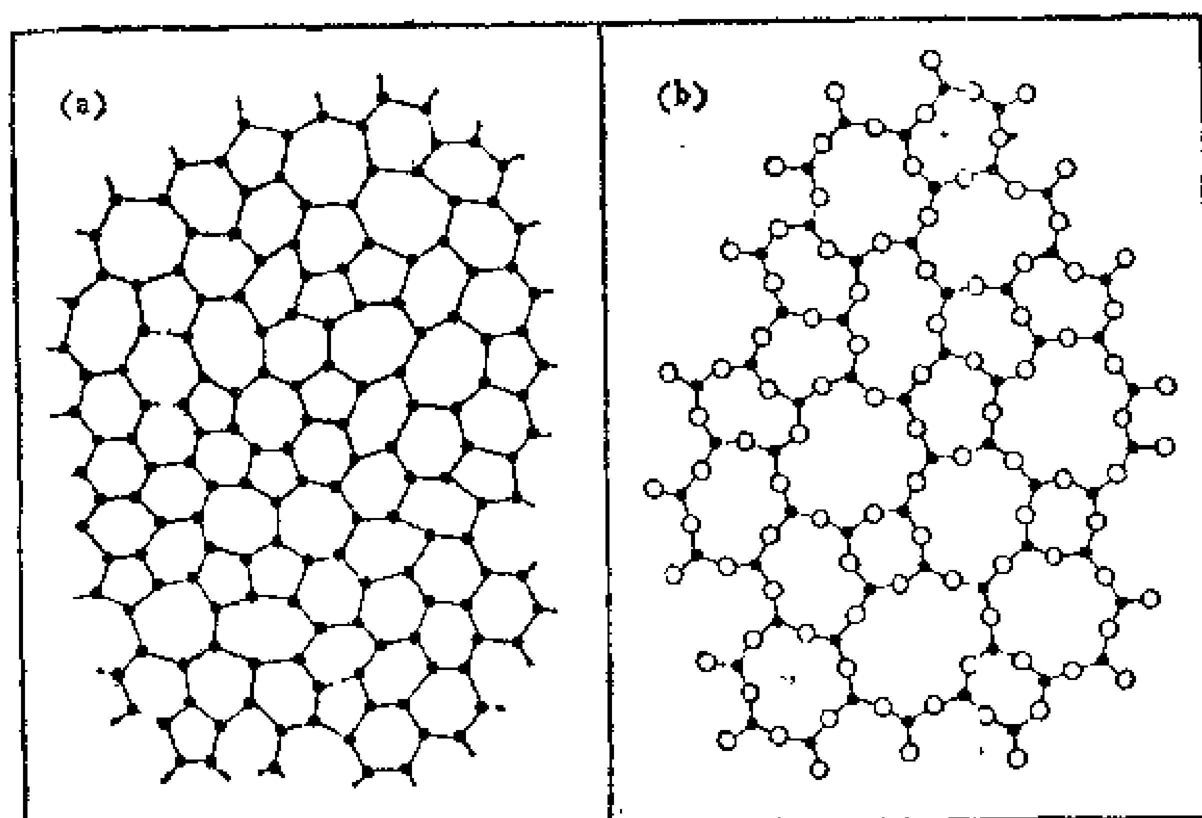


图 2.13 二维连续无规网络. (a) 三重配位元素玻璃的示意图; (b) Zachariasen (1932) 对 A_2B_3 玻璃所给出的示意图.

原子和三个白色原子共价成键. 这叫作"缀饰"蜂房点阵，因为只要用一插入中间的、二重配位"桥"原子上的一对键去代替蜂房点阵中的每一个键,就可得到它. 有几种有趣的情况,其中，一类共价二元化合物的结构可通过图 2.12 的缀饰变换和一类元素固体拓扑相关. 特别是图 2.12(b) 的缀饰蜂房点阵对应于构成晶态 As_2S_3 和 As_2Se_3 的层的共价图.

图 2.12 的两个共价图表示的是周期结构. 图 2.13 给出相应的一对连续无规网络图; 每个非晶态结构具有和图 2.12 中其晶态对应物相同的短程序. 图 2.13 是 Zachariasen 的著名的图. 比较图 2.12 和 2.13 可揭示出 crn 结构的基本特点. 合乎逻辑的做法是从较简单的情况，即图 2.13 左边所表示的元素玻璃开始讨论.

图 2.13(a) 的元素网络玻璃和蜂房点阵有如下共同特征:

1. $z = 3$，每一个原子是三重配位的；

2. 最近邻距离(即键长)是常数或近似为常数；

3. 两种结构都是“理想的”，不允许有悬空键.

两种网络都是无限延展的，均未考虑表面效应．实际上特征 1 隐含了特征 3，但由于它在化学上的重要性，值得单独提出来，这将在下一章讨论．如 Zachariasen 所强调的，特征 2 是保证共价玻璃的能量和晶体能量相差很小的条件．晶态和连续无规网络之间明显不同的两个基本方面是：

4. 明显的键角分散是 crn 结构的特征，在晶体中是不允许的；

5. 当然，对于 crn 玻璃不存在长程序.

对分别用图 2.12 和 2.13 中缀饰图表示的 A_2B_3 化合物的晶态和玻璃态形式，与 1—5 类似的叙述也是适用的．但是桥原子处的第二类键角的存在产生了附加的自由度．由于二重配位原子的键角比三重配位原子的软得多(即形变所需的能量少得多)，可以假定所有的键角偏离都发生在桥原子处．于是特征 4 就只适用于网络中的软键角，而硬键角可以和特征 2 中的键长归并在一起，它们的值在 crn 玻璃和在晶体中几乎没有差别． 这是图 2.13(b) 的情况．和图 2.13(a) 的结构相比较，由于桥原子处允许弯曲，在化合物中建立无键长畸变的共价网络明显地是要容易一些.

图 2.14 取自彩色儿童读物，它说明了二维结构的几个方面．实线代表三重配位共价图中的键．虽然这个结构实际上是晶态的，有高的(四重)总体对称性，但单胞是大的，包含不同数目原子的各种闭合迴线或环．图的拓扑可以用它的“环统计”，即描述 n 原子环出现频度的分布来表征，本例中 $4 \leqslant n \leqslant 8$ 的分布由图左下方的直方图给出．在 2.4.2 节中曾提到，把欧勒定律用到 $z = 3$ 的二维情况，要求本例中环的平均大小严格为 $\bar{n} = 6$．图 2.14 的右下方是这个网络中键角分布的直方图.

除了环统计和键角统计的特点之外，图 2.14 也说明了有时用

来计算非晶态固体的电子态或振动态的技术要点，即用具有玻璃结构特征的大原子团，让它在空间周期重复，形成具有大晶胞的晶体结构．于是，可采用某些用于晶体的方法来进行计算，即将晶体分成非常小的单元并借助于大型的计算机．

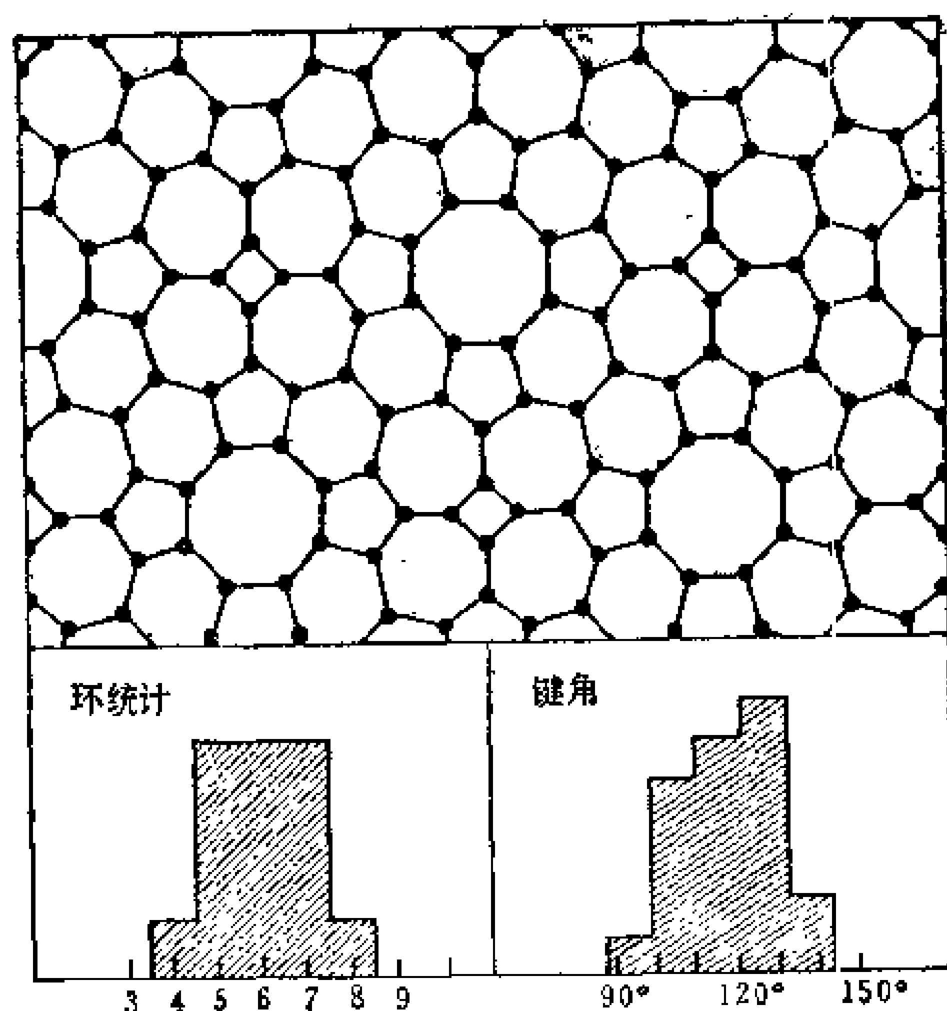


图 2.14　环大小和键角分布的图示

2.5.4　典型元素的 crn：非晶硅

现在我们考虑一对典型的共价键非晶态固体，一个是元素，一个是二元化合物．它们的共价图是三维连续无规网络，它们可以方便地（虽然是粗略地）看作是通过相当于图 2.13 中两个二维结构那样的桥原子缀饰转变而彼此相关的．这两个固体是非晶硅（a-Si）和熔（凝）氧化硅（a-SiO_2）．后者今后简称为硅土（假定是非

晶态形式，除非另有说明)，它是氧化物玻璃中的原型 (archetype)，或许可能是人们最熟悉的非晶态固体. 历史上对 a-SiO_2 结构的讨论相当早，肯定在 a-Si 结构之前，后者是新近(在某些方面更精细一些)发展起来的. 但在本文中首先介绍元素网络更符合顺序.

出发点是图 2.11 的三维网络晶态图. 金刚石结构对 a-Si 和 a-SiO_2 结构所起的作用，相当于蜂房点阵(图 2.12(a)) 对图 2.13 的非晶态结构所起的作用一样. 类似于晶态金刚石点阵，理想的 a-Si 的 crn 有下列特征:

1. $z = 4$，每一个原子四重配位;

2. 不变的键长;

3. 没有悬空键.

和金刚石的不同在于:

4. 键角有明显的分散;

5. 没有长程序.

对非晶态网络，拓扑无序是本征的. 次于局域配位数 z，共价图的下一个最简单的拓扑特点用键回线或环表示. 从给定原子出发，途经每个原子一次，再返回到初始原子，我们可以勾画出键和原子的一个闭合廻路. 在 c-Si 金刚石结构中最短的这种环，包含 6 个原子(当然有 6 条键). 晶体中有十二种不同的、通过每一个原子的 6 原子环. 每一个原子也属于许多更大一些的环; c-Si 中所有的环包含偶数个原子. 与之相反在 a-Si 中奇数和偶数成员环都出现，并且最短的环包含 5 个原子. 然而，a-Si 结构在环统计方面，类似于图 2.14 的二维例子，其独特的特征尚未明确地得到.

用宏观的球和棍来表示原子尺度的结构的模型建造是一种技巧，历史上这种做法在不同的领域曾起了有用的、有时甚至是决定性的作用. 这方面最著名的例子当然是 Watson-Crick 的 DNA (脱氧核糖核酸)双螺旋模型. 尽管在我们的课题中没有出现过如

此重大的事情，然而，建造模型在扩大我们对非晶态固体结构的了解方面起着重要作用．我们已经碰到过金属玻璃 rcp 结构的 Bernal 构造．现在我们将说明对于共价玻璃，模型在确立连续无规网络方面怎样做出决定性的贡献．

对于四面体键合的非晶半导体，是 Polk (1971) 建立的模型，它首先表明了可以构造一个广延的 $z=4$ 的 crn，且键长形变并不过分的可能性．在 Polk 模型之前，简直就不知道是否可以建立一个能符合条件 1—5 并能填满空间的四面体键合的拓扑无序结构．最成问题的是条件 2，如果玻璃状的结构要具有接近于晶体的能量，并且在自然界中能与之竞争(至少对于亚稳态)，则共价键的长度必须保持在接近平衡时能量极小的数值．在保持符合条件 2 的情况下，这种 crn 结构的无限扩展性正是由 Polk 所确立的．后来，手工建立的模型已被计算机改善，下面是引自该工作的一段话 (Polk 和 Boudreaux，1973)：

> 已经表明，可以建造一个四面体配位的无规网络结构，它的全部第一近邻距是相等的，并且当这个结构增大时键的畸变没有增加．

全部 440 个"原子"的 Polk 模型的照片没有多大帮助，因为它太复杂了．代之，在图 2.15 中我们给出了一个小的原子团，它由原始模型中所用的那种插接在一起的四面体单元组成．这里给出的无规网络的特点是包括 5 成员、7 成员环以及 6 成员环，后者相对于"椅子"(金刚石结构)或"船"(纤锌矿结构)的晶体位形来讲有些被扭转．(见图 2.17，下面将讨论．)

这个结构的径向分布函数以及和非晶态半导体实验数据的比较在下一节讨论．现在讲述四面体 crn 的其它值得注意的(或重要的) 方面．存在着大量的 5，6 和 7 成员环，以及更大的环．其密度和具有相同键长的金刚石结构的密度之差在 1% 以内．如上述引文中所暗含的，和在晶体中一样，键长变化可以减小到零．但与晶体**不同**，Si—Si—Si 键角取**分布值**，围绕四面体键角

$$\theta = \cos^{-1}(-1/3) = 109°$$

的方均根（rms）角分散 $\Delta\theta$ 约为 9°. 实际上虽然在共价键分子或固体中键弯曲所需的能量比键伸长要小得多，有限的 $\Delta\theta$ 仍然需要**一些**能量，它和 $(\Delta\theta)^2$ 成正比. 键弯曲和键伸长劲度之比虽然小，但不是零. 因此进一步考虑**弹性弛豫**时 Polk 模型的计算机精确化允许键长有一个小的分散 Δr，以减小 $\Delta\theta$，这样，键长畸变能的少量增加，导致了键角畸变能较大的下降. 在弛豫结构里伴随约 $\Delta r/r = 1\%$ 的很小的键长分散，当方均根键角分散减为约 $\Delta\theta = 7°$ 时，弹性位能达到极小. **最近邻位形，特别是配位和键长的这个极为明晰的定义是共价非晶态固体的标记.** 在共价玻璃中，短程有序和相应的晶体没什么差别. 比起金属玻璃，它的局域有序要高得多.

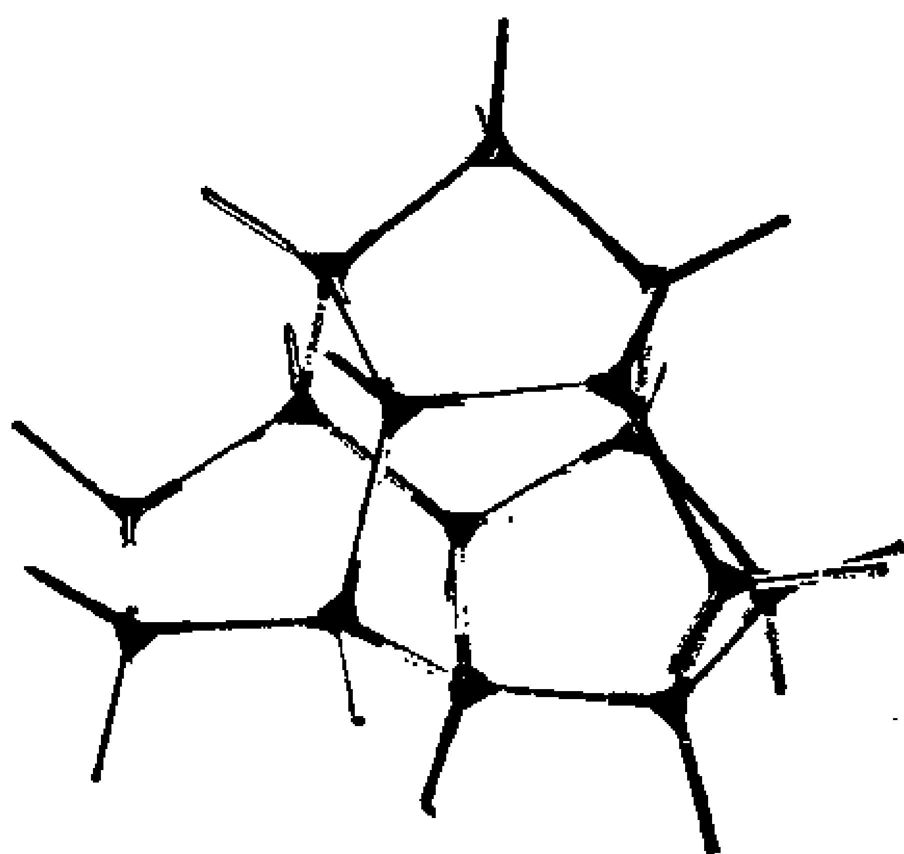


图 2.15 Polk（1971）使用的插接单元所组成的原子团，Polk 用这种单元建造了非晶硅和锗的四配位连续无规网络. 可以在顶部和右下方看到 5 成员环. 在右方边缘上可以看到接近"椅子"位形的 6 成员环，两个大致是"船形"的 6 成员环在左边.

四面体配位共价网络较高级的角特征是二面角的分布。二面角描述了具有公共键的相邻四面体之间的相对取向，它是次级键角。初级键角(一直简单地称为键角)给出相邻键(即从一个原子到最近邻原子的一些键)之间的相对取向。相反，二面角和一对键的相对配置有关，这两个键并不相互接邻，但均与一个共同插入键接邻，也就是说，它涉及的是由两个次近邻键所组成的一对键。作一个平面垂直平分连接一对最近邻原子的键，把与这两原子中每一个相连的其它三个键投影到这个平面上。二面角就是把属于一个原子的键的投影和属于另一个原子的键的投影中与其靠得最近者分开的平均角。如果这两组投影彼此很好地对齐("遮掩"位形)，则二面角为零。如果这两组投影尽可能地错开("交错"位形)，则二面角接近于最大值 60°。这两种极限状态表示在图 2.16 中。

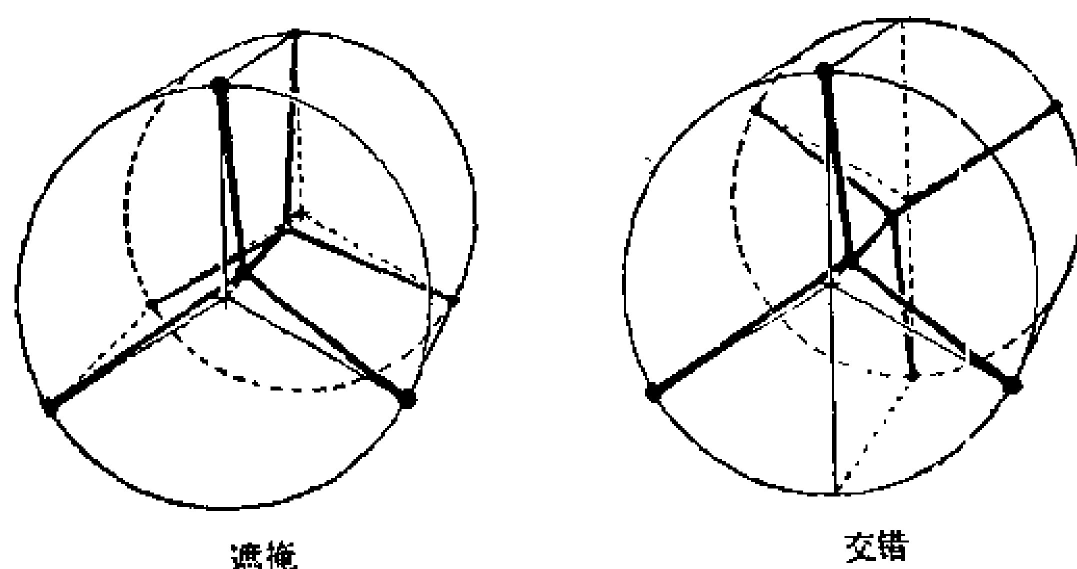


图 2.16　四面体键合半导体中的遮掩和交错键位形

在晶态金刚石中只出现交错位形 (60°)。在相关的晶态纤锌矿结构中，交错和遮掩位形都有。在四面体 crn 结构中，代替晶体中 δ 函数形式的分布，二面角取连续分布。从 0° 单调光滑地扩展到 60°，其间没有极小值。交错位形大约是遮掩位形的两倍。我们再一次看到，当晶态固体转变成相应的非晶态固体时，描述晶体

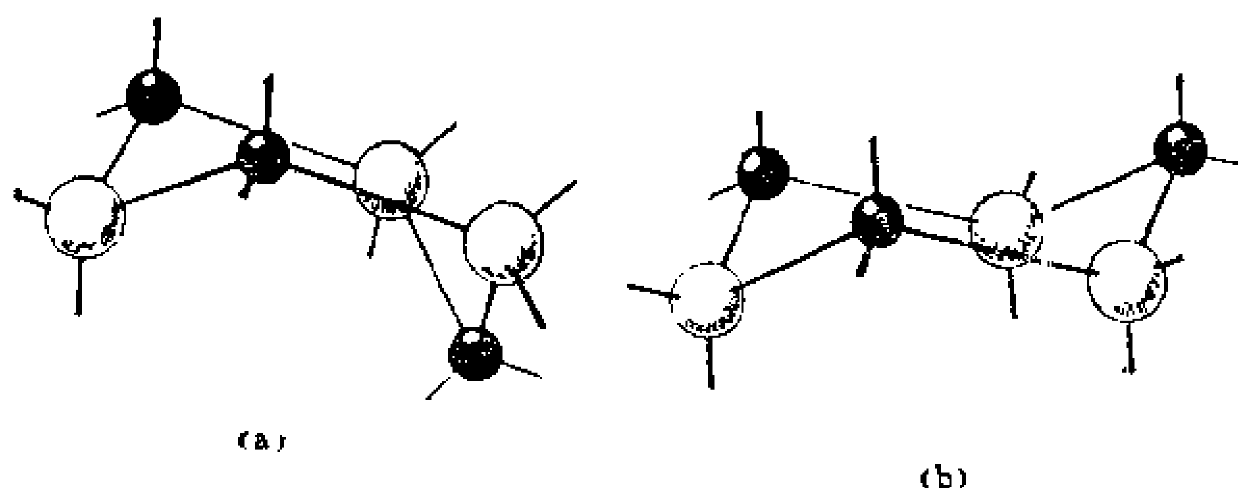


图 2.17　6 原子环的位形：(a) 船形；(b) 椅子形。

固体结构特征的分立谱变成了统计分布的连续谱。

在上述两种晶态四面体结构中，共价图的最小键迴路是 6 成员环。金刚石的 6 成员环（n 成员环是有 n 个键、n 个原子的迴路）全都有同样的几何位形——图 2.17 右方的椅子位形。在金刚石中不仅所有的 6 成员环是拓扑等价的，而且在这个对称晶体结构中它也是几何等价的（同样的大小和**形状**）。椅子形环中所有 6 个二面角都对应于交错键位形。在晶态纤锌矿中，它的对称性没有金刚石那么高（六面体对立方体），6 成员环取两种不同的位形：四分之一是椅子位形，另外四分之三是示于图左方的“船”位形。在船形的环中，两个键处在遮掩位形，另外四个处在交错位形。在金刚石和纤锌矿中都存在 n 成员环，其中 $n=6, 8, 10$，等等。

我们已经看到，在四面体连续无规网络的拓扑中，除了 6 成员环以外，还有 5 成员和 7 成员环（图 2.15）。事实上，$n \geq 5$ 的所有的 n 环都出现在四面体 crn 的共价图中。从几何学的观点，crn 中的 6 成员环从形状上讲自然呈现连续谱的特征，不只限于图 2.17 中两种特殊的几何（即晶态的“分立谱”）。

非晶态硅三维 crn 结构的共价图有它自己的**环统计**，类似于前面图 2.14 中的二维图。正如配位数 z 是极为确定的短程序的

关键的拓扑量度，环统计则提供了对不那么确定的“中程”拓扑的量度。对 a-Si 中 n 成员环分布的直方图，人们只有粗略的了解。一种估计认为包括 N 个点阵座（原子）的网络大约有 $0.3N$，$1.5N$ 和 $0.8N$ 个 n 环，n 分别为 5，6 及 7。

这里讲的 crn 结构适用于第 IV 族的元素玻璃（周期表第四列），特别是非晶态硅和锗。它也用作 GaAs 系列的非晶 III—V 族化合物的模型，这种材料也是四面体配位及高度共价的。注意，奇数环的存在意味着存在同类原子（like-atom）或“错误的”键，即 Ga—Ga 或 As—As。这需要额外消耗能量，降低了这些半导体化合物非晶态形式的稳定性。

2.5.5 典型二元连续无规网络（crn）：熔[凝]氧化硅

非晶态 SiO_2 或熔[凝]氧化硅提供了二元化合物形成的三维连续无规网络原型实例。Bell 和 Dean（1972）在建立 SiO_2 的 crn 模型方面进行了广泛的研究。建立网络时使用的规则（用类似于前面对 a-Si 所用的表述方式）叙述如下：

1. $z(Si)=4$ 和 $z(O)=2$，硅和氧分别为四重和二重配位，具有完全的化学有序；

2. 键长和 O—Si—O 键角均为常数；

3. 体中无悬空键；

4. 允许 Si—O—Si 键角有显著的分散；

5. 没有长程序。

描述高度短程序的前两个规定，比前面对元素 a-Si 结构较为简单的说明更加详尽。条件 1 中的“化学有序”是指严格要求每一个 Si 原子和四个最近邻 O 原子共价成键，每一个 O 原子和两个最近邻 Si 原子共价成键。条件 2 中，不仅 Si—O 键长保持不变，而且 O—Si—O 键角也不变（109°）。由处在中心的硅和 4 个氧成键组成的每个 SiO_4 单元规定了一规则四面体的体心和顶点。所

有出现在最近邻位形参数中的量的变化，假定只是 Si—O—Si 键角的改变。因为氧只与两个近邻成键，而硅则与四个近邻成键，氧的键角所受的束缚比硅小得多。Si—O—Si 键角比 O—Si—O 键角软得多，其改变所需的能量增加也要小得多。结构中 Si—O—Si 键角的平均值大约为 150°，角分散的方均根值 (rms) $\Delta\theta$ 大约是 15°。

从拓扑学的角度讲，用 Si—O—Si 键取代元素 a-Si 结构的每一个 Si—Si 键，显然条件 1 会自动满足。上一节中已提到的，Si 和 SiO_2 无规网络之间的"缀饰变换"关系是用来联系两种结构的有用的概念手段。然而，作为条件 2 和 4 的结果，它应该被看作是一种粗略的总体上的关系，而不应该过于从字面上理解。(只有假定 O—Si—O 角改变，Si—O—Si 角固定不变，为 180°，这个想法才在细节上适用。)由于 Si—O—Si 联结是弯曲的，且弯曲度可以改变，SiO_2 系统的灵活性要比 a-Si 大得多。结果产生一个轻微形变的无规网络要容易得多；和 a-Si 不同，对于非晶 SiO_2，建立一个合适的 crn 的可能性从未被怀疑过！在 a-Si 中可以忽略 4 成员环的存在，因为相对于四面体的109°角，90° 键角的畸变太大了。然而，在 Bell 和 Dean 的 SiO_2 crn 中，有相当数目的 8 成员环(相应于含四个 Si 原子的结构单元)，因"桥"氧原子提供了较大的灵活性。因此，元素和化合物的连续无规网络的拓扑并不是通过缀饰变换就可完全相互转变的(如本例中从它们的环统计中所看到的那样)。然而，缀饰变换的拓扑学概念，对划分无规网络结构范畴提供了一种方便的记忆法。在 A_2B_3 硫系玻璃中它再一次出现，这种玻璃接近于 Zachariasen 的原始结构(图 2.13(b))。

下一节中将讨论熔[凝]氧化硅 crn 的 RDF 并和实验作比较。除 SiO_2 玻璃之外，这个结构也和其它具有 4 和 2 配位的非晶态 AB_2 化合物有关。这类玻璃包括 GeO_2，GeS_2，$GeSe_2$，$GeTe_2$，$SiTe_2$ 和 BeF_2。除去 BeF_2，其它都是共价玻璃，BeF_2 是一种不

寻常的采用4和2配位的高离子玻璃，因为F^-离子太大了，在一个正离子周围无法容下多于4个这样的离子。

§2.6 实验的径向分布函数（RDF）与无规密堆积（rcp）和连续无规网络（crn）模型的比较

虽然玻璃的微晶模型不断地有人提出来(赋予不同意义)，但大量的证据有利于本章叙述的连续无规模型。现在讨论其中的某些模型。本节材料的选用既考虑到便于说明问题及其历史上的重要性；也考虑了技术上的明确性。虽然我们将列举非晶固体连续无规(或非晶态)图象的成功之处，着重于正面肯定的实验，也应该记住还存在着同等重要的相反角度的工作。即通过计算小晶粒的阵列，微晶图象不能和实验完全符合。在一些能得到精确的衍射数据并用以检验详细的模型计算的实例中，已表明观测到的衍射图形和微晶模型不一致。对微晶性否定的证据，加上下面引用的肯定的证据，使连续无规模型令人信服。

在给出这些数据之前，再一次看看微晶性和非晶性之间差别是有益的。自然界中肯定存在细晶粒的多晶固体。有工作表明，在对晶粒非常细的金属薄膜的衍射研究中，可以鉴别小到15Å的晶粒。晶态图象不适用于非晶固态，使其对所有固体的普适性受到了否定。微晶模型是非均匀的，它假定微晶体彼此之间被连接材料的无序的晶粒边界区分开。（相当大一部分体积被低密度的“连结组织”占据，这是小晶粒的必然结果，它意味着存在相当大的密度亏空，这是和实验典型的不一致处，并且是微晶模型的主要问题之一。)在间隔很小的情况下，原子位置之间的关联性很高，当此间隔跨过晶粒边界的时候，相关性突然下降。相反，连续无规模型是均匀的。在模型中原子位置之间的关联性随着距离的增大而逐渐减小，这是和实验数据一致的。

粒子探针（probes）是用波长和原子间距可以相比的光子，电子或中子，实验（如图 2.4 所示）测定了弹性散射粒子的动量分布（即衍射图）。对观测到的动量分布进行傅里叶变换，可得到以平均径向分布函数 $\mathrm{RDF}(r)=4\pi r^2 n(r)$ 来表示的结构信息，这里 $n(r)$ 是与给定原子相距 r 处单位体积的原子数密度：

$$\mathrm{RDF}(r)=4\pi r^2 n_0+\frac{2r}{\pi}\int_0^\infty k[I(k)-1]\sin(kr)\mathrm{d}k, \qquad (2.8)$$

$I(k)$ 是归一化的强度分布，n_0 是单位体积的平均原子数，动量转换或散射矢量 k 是 $(4\pi/\lambda)\sin\theta$，λ 是探测辐射的波长，2θ 是散射角。$\mathrm{RDF}(r)$ 的误差来源包括 I 的实验误差及影响 $I(k)$ 细节分辨的角分辨 $\Delta\theta$，还有由于实验只能做到有限范围的 k 而产生的“截断误差”[傅里叶变换假定对所有的 k，$I(k)$ 为已知]，以及分析几种原子组成的固体的复杂性.经过许多努力，这些问题已经被一些实验工作者成功地解决了，可以得到足够精确的 RDF，给出大量的结构信息.

几种技术之中，X 射线光子散射是应用最广泛的．中子散射一般要求大体积的样品（$\sim 1\mathrm{cm}^3$），已用于大块玻璃，如 SiO_2．由于穿透深度比较小，电子散射通常只限于薄膜（<1000 Å）的样品．然而，因为几种感兴趣的非晶态固体（例如金属和 Ge 族半导体）通常只能制成薄膜形式，在这个领域电子衍射已成为很有用的工具，这里给出几个经典的例子.

在这节中将一起讨论一些金属玻璃和共价玻璃的例子，以及相应的 rcp 与 crn 连续无规模型．图 2.18 是非晶态和晶态铁薄膜样品电子衍射图的两张照片（Ichikawa 1973）.通常纯的非晶态金属只有在低温下作为薄膜才是稳定的．图 2.18 上部弥散的同心带是由衍射电子透过蒸发淀积的非晶铁膜产生的，非晶铁膜的制备（由蒸汽凝结）及保存均在液氦温度下．图下部轮廓鲜明的环是同一个样品加热到室温以后得到的，此时薄膜已经晶化．图

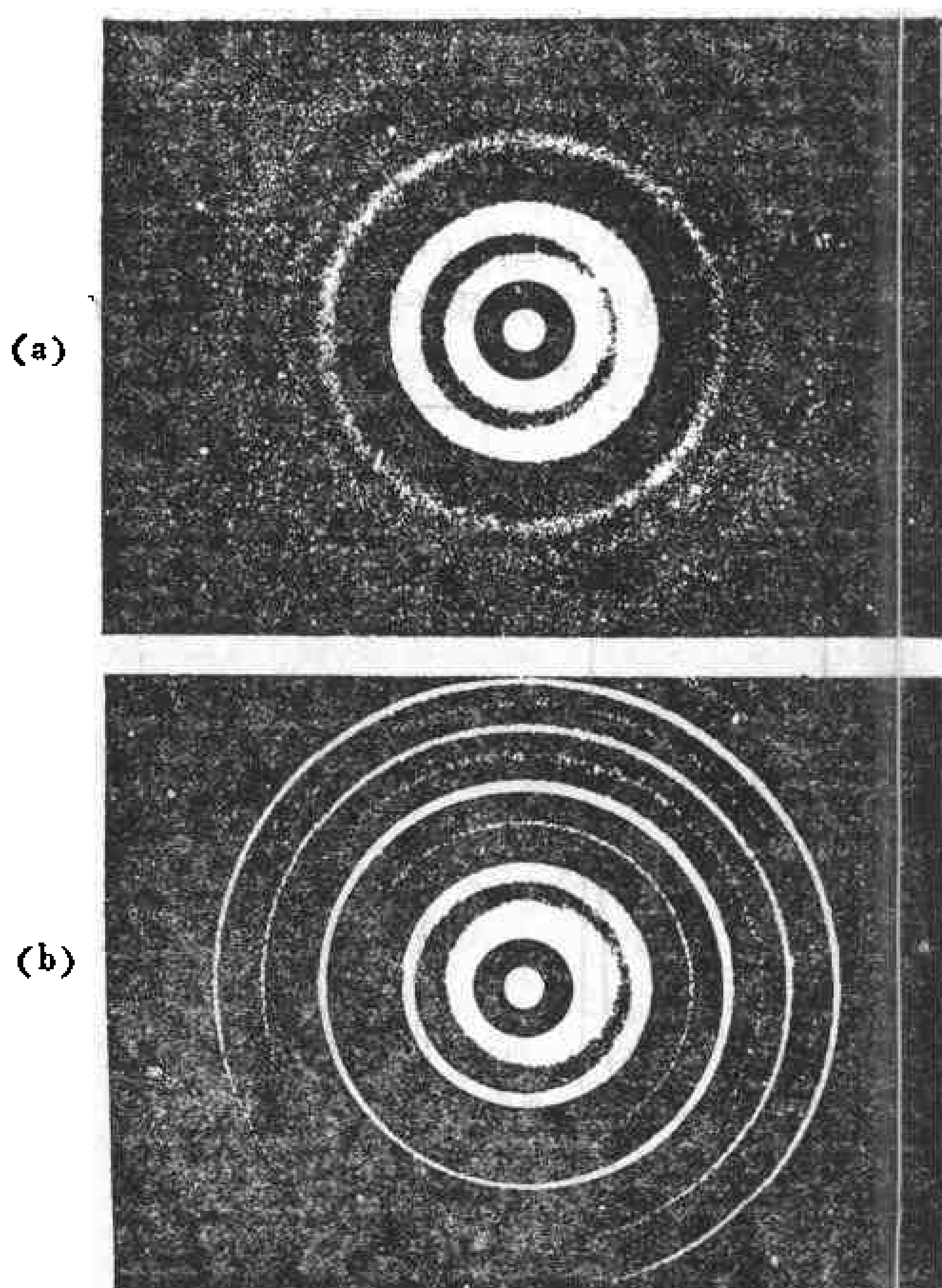


图 2.18 (a) 非晶态;(b) 晶态铁的电子衍射图 (Ichikawa, 1973)

2.18 给人印象深刻的特点是尽管结晶非常细小，虽然样品只有 100 Å 厚，而多晶铁的线条分明的环形德拜-谢乐 (Debye-Scherrer) 图(与非晶态扩散-晕环相反)仍然可以分辨与识别。

两种或多种原子组成的金属玻璃可以在室温下保存，而且和普通的共价玻璃一样，可以通过冷却(但要快速)液体来制备。有

利于玻璃形成的成分通常对应于低共晶体，即次要成分的添加提高了液体和非晶态相对于晶态的稳定性。而且，非晶一旦形成，在玻璃中几种原子的存在会阻止扩散并有助于防止晶化。这种熔化-淬火合金玻璃在室温下的散射图示于图 2.19 中，这是X 射线实验得到的散射强度的角分布曲线（Waseda 和 Masumoto，1975）。这个例子中的金属玻璃是含 20% 原子比的共价杂质的铁合金

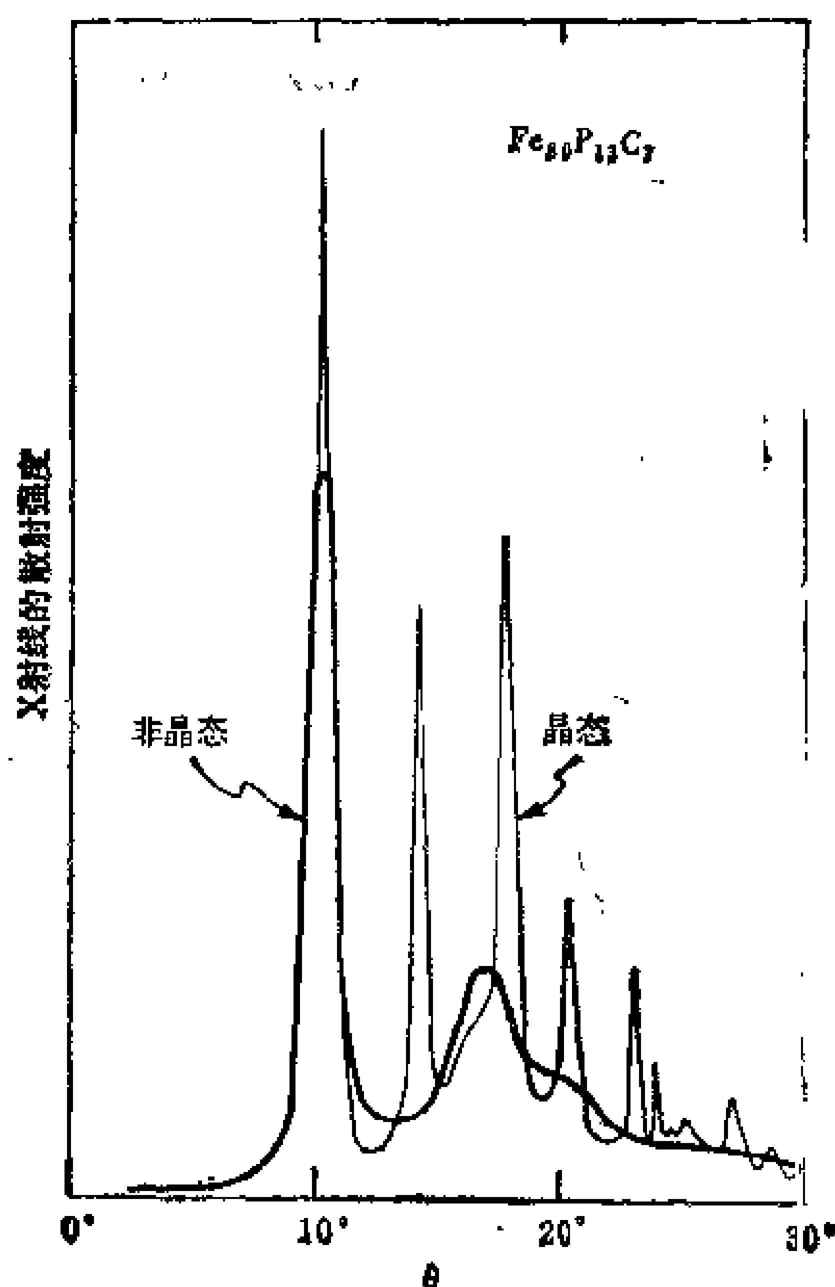


图 2.19　金属玻璃(粗线)和同一样品晶化后(细线)的X射线散射结果　(Waseda 和 Masumoto, 1975)

$Fe_{80}P_{13}C_7$，样品厚度为 0.03mm．加热引起晶化之后看润的尖锐的峰也画在图 2.19 上，它和图 2.18 下部的照片相似。

现在讨论最简单的共价玻璃。图 2.20 是 100Å 厚的非晶硅样品在室温下电子衍射实验观察到的强度分布图（Moss 和 Graczyk, 1969)。这里电子衍射强度表示成散射矢量大小 $k=(4\pi/\lambda)\sin\theta$ 的函数，这种形式适合进行傅里叶变换以得到实空间的信息，例如径向分布函数。也给出了把样品升温到 600℃ 并保持在这个温度下不同时间得到的两个强度轮廓图；它们对应于由于成核和结晶区域长大而非晶母体部分消耗的两个阶段。再次看到漫射的晕(玻璃)和尖锐的环(晶体)之间的区别是清楚的。

Moss 和 Graczyk（图 2.20 中，仔细的实验就是他们做的)还进行了模型计算，看看非常小的晶粒镶嵌是否可以重现他们观察到的 a-Si 散射图。但没有能够得到和实验满意的符合。这个工作以及其它类似的工作已经指出了微晶图象的严重矛盾．现在我们着手考虑有利于非晶固态连续无规图象的正面证据．

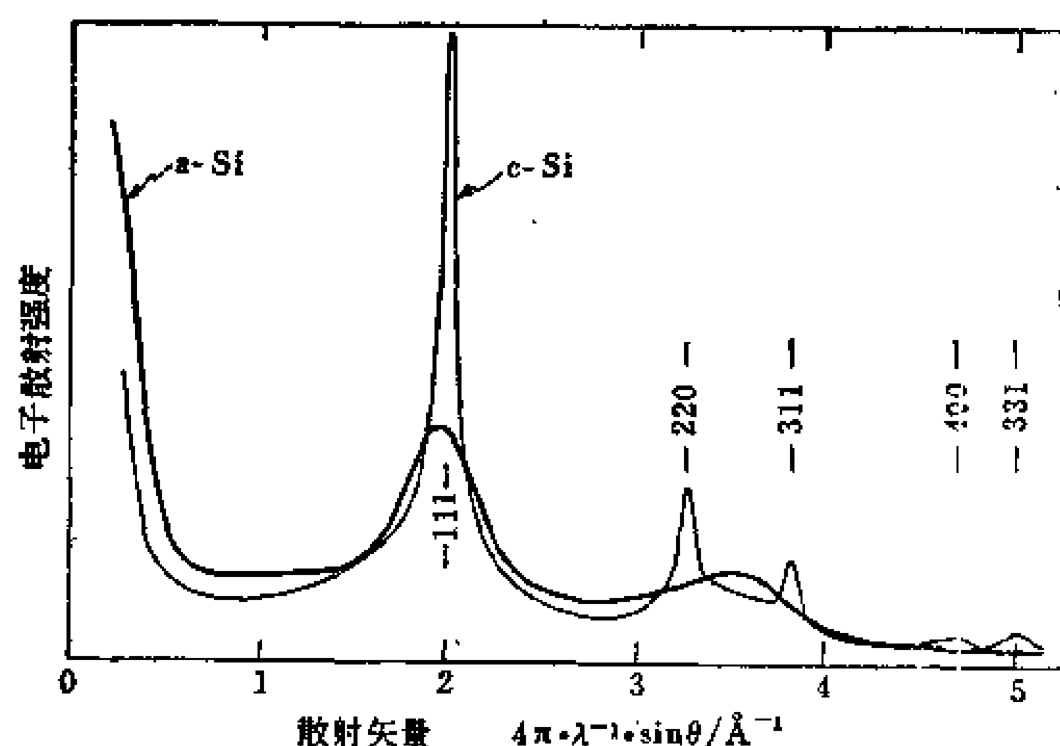


图 2.20　非晶硅(粗线)和同一薄膜部分晶化后（细线）的电子衍射图（Moss 和 Graczyk，1969）

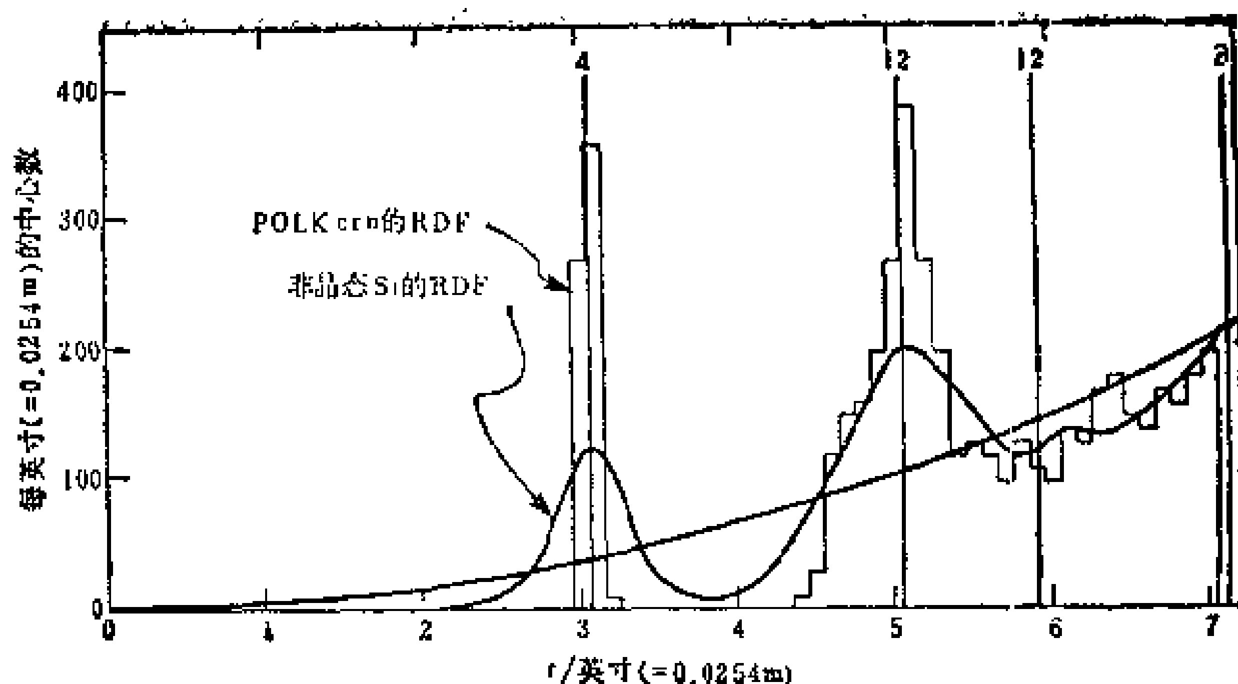


图 2.21 Polk 模型(1971)的早期检验．把它的径向分布函数和非晶硅的进行比较．

图 2.21 和 2.22 再现了简单非晶态固体的两种基本的典型连续无规模型在历史上的重要成功(尽管还是比较近代的，都出现在 1970 之后)，它们是元素共价玻璃的连续无规网络和金属玻璃的无规密堆积．虽然 crn 和 rcp 结构模型后来的改进进一步改善了它和实验的符合程度，但这些早期的图仍说明了主要的方面．

图 2.21 中所画的直方图是径向分布函数，这是 Polk 在他最早构造的四面体成键非晶半导体模型中得到的．它叠加在 a-Si 的 RDF 上，后者是 Moss 和 Graczyk 通过图 2.20 动量分布的傅里叶变换得到的．实验 RDF 的距离轴已经放大 10^8 倍，因为图 2.21 (对应于模型)使用的尺度是以英寸 (1 英寸 (in) = 0.0254m) 为单位的！图中的垂直线和它们的数字标号相应于晶体的分立的 r_i，z_i 配位壳层．模型的 RDF 和实验的 RDF 的一致表现在有尖锐的第一峰，在适当位置的宽的第二峰，在晶态第三近邻距离附近没有峰，以及随后很快收敛到平均密度线(图 2.21 中的抛物线)．所有这些都是初级的观察现象，可用比较原始的 crn 模型给出满

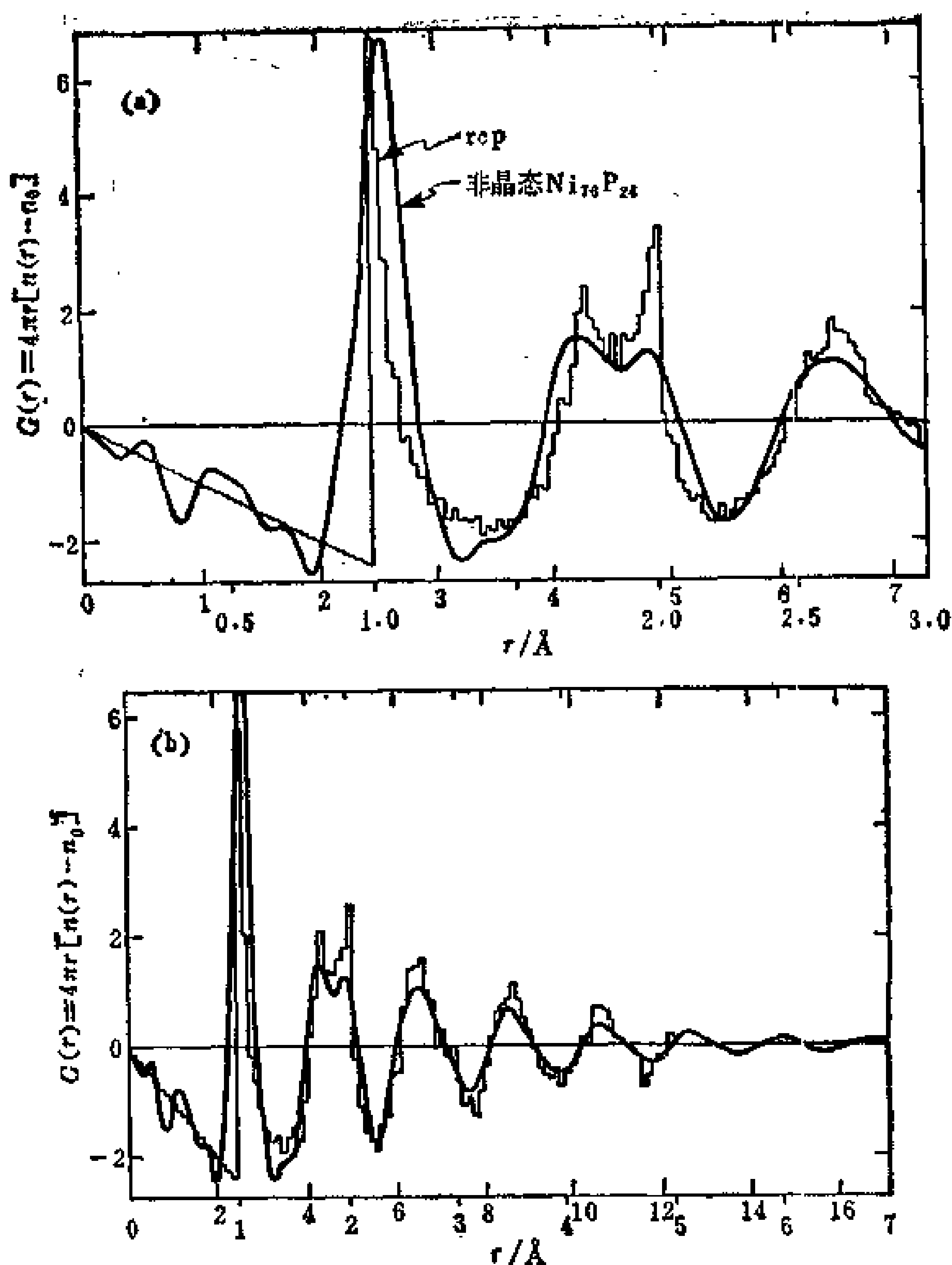


图 2.22 rcp 结构对非晶态金属适用性的早期检验 (Cargill, 1975)

意的说明．改进了的 Polk 四面体 crn 模型和实验的相符确实给人以深刻的印象，马上就会给出一个例子．(此处宜于简短地提及微晶模型所遇到的中心困难之一，即得不到和实验相符的 RDF.

如不在较大间隔处产生过分尖锐的峰，它们就不能得到和实验一样尖锐的第一峰。）crn RDF 的另一方面值得评论一下，不仅在第一峰之前，并且还在第一峰和第二峰之间出现的对一关联分布的"凹陷（bottoming out）"，是作为共价玻璃特征的高度短程序的反映。

图 2.22 引自 Cargill（1975），含有对金属玻璃（在实验和结构模型之间）的比较，它很类似于共价玻璃的图 2.21。图 2.22 中画的是约化的径向分布函数

$$G(r)=4\pi r[n(r)-n_0]=(1/r)\mathrm{RDF}(r)-4\pi r n_0.$$

直方图是无规密堆积模型的约化 RDF，是从 Finney（1970）建造的详细的模型得到的。曲线 $G(r)$ 是 Cargill 从电镀法制备的非晶 $Ni_{76}P_{24}$ 箔的 X 射线测量导出的。尽管为了在室温下能对"厚"的（0.3mm）金属玻璃进行详细研究而采用了合金，但由于镍和磷的金属原子半径碰巧非常接近，于是在本例中使用基于等球的模型并非不合适。元素金属玻璃在低温下获得的结果是十分类似的。在将他的镍-磷数据和微晶模型进行一致性对比失败后，

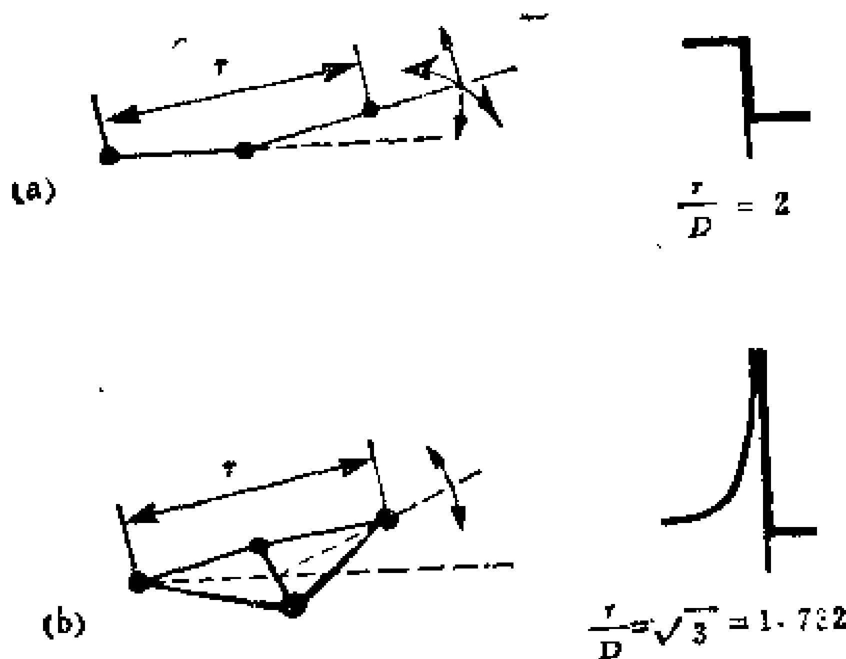


图 2.23 金属玻璃 RDF 中分裂的第二峰的几何起源（Bennett，1972）

Cargill 才构想了图 2.22 上的比较．无规密堆积和观察到的分布函数总体上有满意的符合．

图 2.22 中的第一峰反映了最近邻原子-原子位形，对应于模型中彼此接触的球．当然，它出现在 $r=D$ 处，D 是硬球直径．图 2.22 中第二个峰的分裂是 rcp 结构的特征标记．这种分裂是在金属玻璃中观察到的普遍特点．分裂的两个“次峰”的几何起源示于图 2.23 中 (Bennett, 1972)．在接近 $r=2D$ 处出现的第二个次峰起源于一组局域位形，即两个次近邻球在近似线性阵列中均和夹在中间的球接触．这种紧密的线性三球排列，在密堆积结构中经常出现．在 $2D$ (这种位形可能有最大的 r) 处，预料有急剧的下降，而且与此有关的极大值正好就在小于 $r=2D$ 处．分裂的

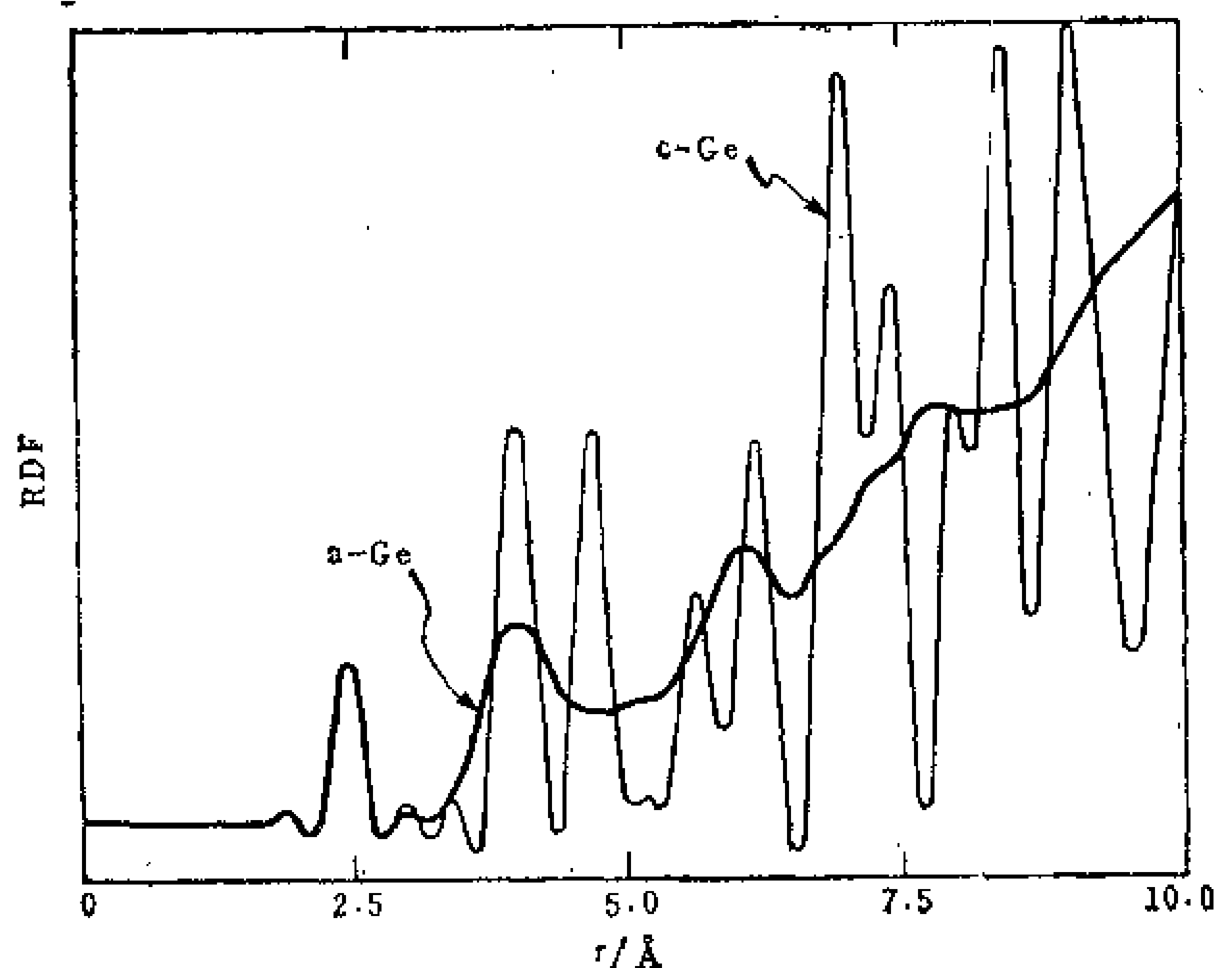


图 2.24 晶态和非晶态锗的 X 射线 RDF 的比较(取自 Temkin, Paul, 和 Connell, 1973)

另一个次峰出现在接近 $r = \sqrt{3}\,D$ 处，这起源于图 2.23 下部表示的位形。两个次近邻球的每一个均和一对彼此相碰的、插在其间的球相接触。

分裂的第二峰是非晶态金属 RDF 的关键特征。值得注意的是在**液体**金属的 RDF 中它**不存在**。rcp 模型对它的预言是连续无规结构图象用于非晶固态简单金属的显著成功。从图 2.22 可以看到，rcp 直方图中两个峰在相对高度上和实验曲线中次峰的相反。在弛豫的 rcp 模型中（Barker 等，1975；Yamamoto 等，1978）这个缺点得到克服。假定在经验建立的 rcp 结构中，球心之间存在简单的分子间-类型相互作用势，则这将导致轻微的对能量极小值的调整，从而移动了次峰的相对高度，使之和非晶态金属中观察到的结果一致。发展了一些细致的改进可用来处理合金结构的细节。在合金玻璃中存在一种化学短程序，这里少数共价原子避免彼此成为最近邻。

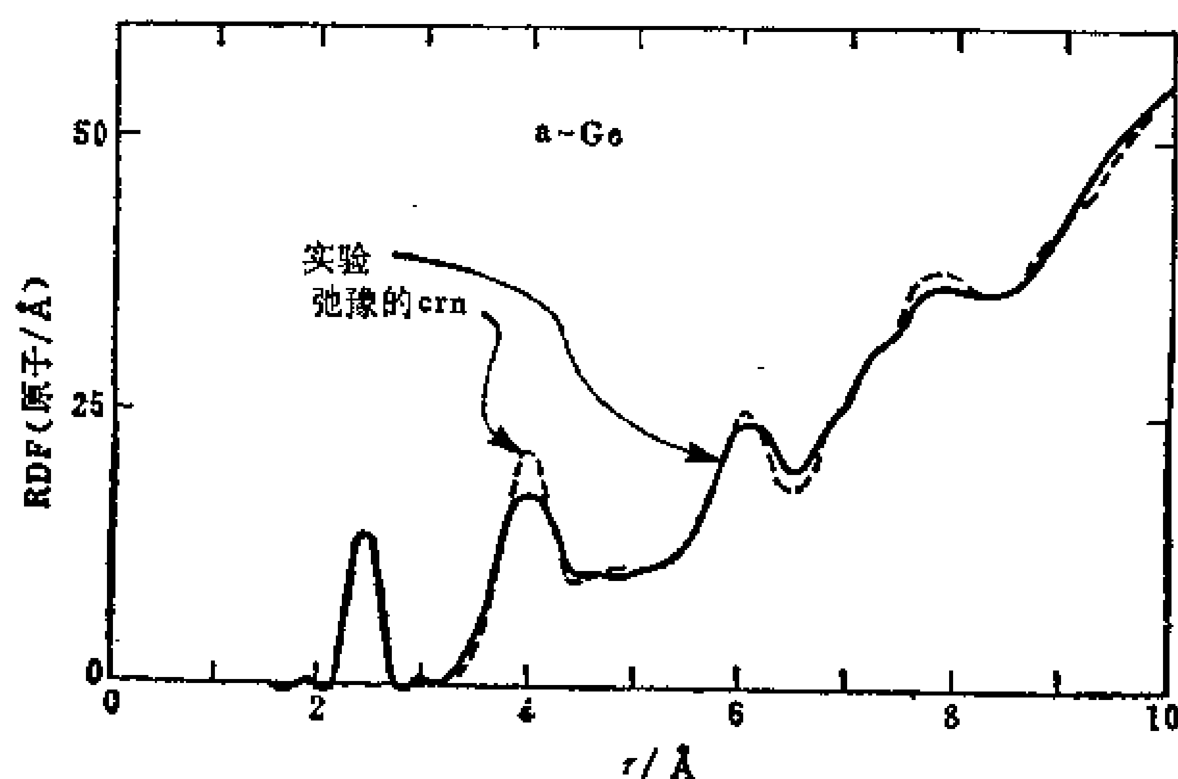


图 2.25 改进的四配位连续无规网络的 RDF 和观察到的非晶锗 RDF 的比较（Steinhardt, Alben 和 Weaire, 1974）

我们回到共价玻璃和它们的 crn 结构以结束对结构的研究．图 2.24 和 2.25 是由仔细的X射线实验得出的非晶锗的 RDF 的两个比较．前一个图是把非晶锗的 RDF 和同一元素晶态粉末的 RDF 重叠在一起．晶体/玻璃的这一比较是特别好的，因为两条曲线是在同样的实验条件下，用同样的分析转换程序得到的(Temkin 等，1973)． 虽然这个测量中多晶锗的晶粒相当小，它的 RDF 在超过四倍键长的地方仍然有尖锐的晶体特征峰． 它和非晶锗的 RDF 形成清晰无误的对比，后者到了这个距离已经接近渐近的平均密度抛物线．

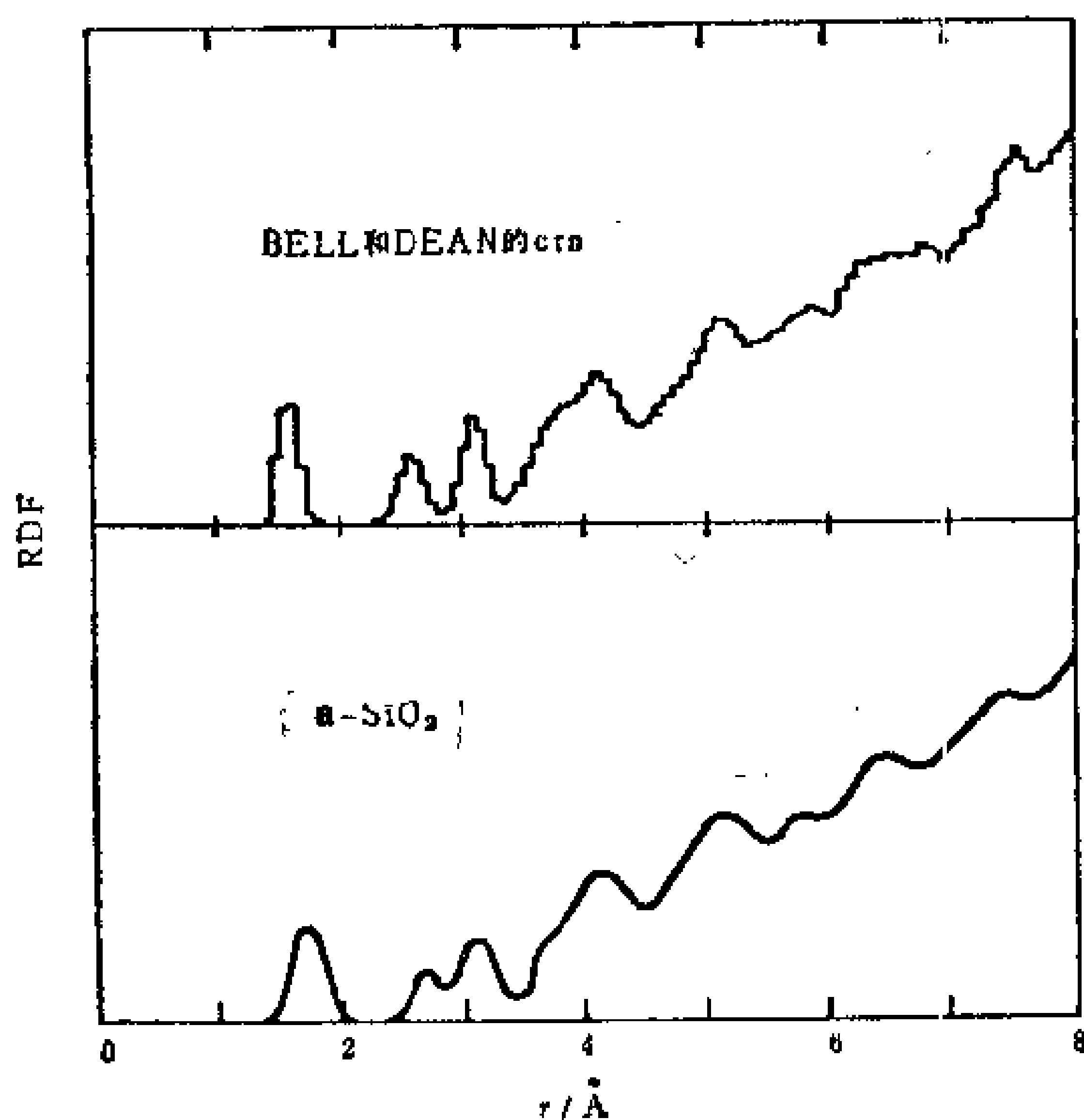


图 2.26 Bell 和 Dean (1972) 给出的计算与观测的X射线 RDF 的比较，支持其 crn 模型可用于熔[凝]氧化硅结构．

a-Ge RDF 也与包含在图 2.25 中的实验/模型比较有关。图 2.25 把观察到的 RDF 和从弛豫的、变宽了的、Polk 型的四面体成键 crn (Steinhardt 等，1974) 所得到的 RDF 进行比较。除去由最近邻峰位置确定的键长以外，模型结构的 RDF 没有可调整的参数。crn RDF 所用的致宽度是从图 2.25 观测的 c-Ge RDF 决定的，并能自动地对实验曲线中包含的振动，仪器和分析致宽作出修正。因此，对四面体成键的连续无规网络所得的 RDF 和观测的非晶 Ge 的 RDF 符合得非常好，见图 2.25。

我们一直集中于讨论简单的主要是元素的玻璃，最好以经典的氧化物玻璃 SiO_2 作为本章的结束。图 2.26 给出熔[凝]氧化硅的X射线 RDF 和 Bell 和 Dean (1972) 所做的 4，2-配位 crn RDF 的比较。分布函数的前三个峰依次对应于最小的 Si—O，O—O 以及 Si—Si 原子间距。再一次看到 crn 模型成功地解释了观测到的共价玻璃的 RDF；直到大约五倍键长的整个范围里模型很好地再现了实验曲线。

参考文献

Barker, J. A., M. R. Hoare, and J. L. Finney, 1975, *Nature* **257**, 120.

Bell, R. J., and P. Dean, 1972, *Phil. Mag.* **25**, 1381.

Bennett, C. H., 1972, *J. Appl. Phys.* **43**, 2727.

Bernal, J. D., 1965, in *Liquids: Structure, Properties, Solid Interactions*, edited by T. J. Hughel, Elsevier, Amsterdam, p. 25.

Cargill, G. S., 1970, *J. Appl. Phys.* **41**, 2248.

Cargill, G. S., 1975, *Solid State Phys.* **30**, 227.

Chaudhari, P., and D. Turnbull, 1978, *Science* **199**, 11.

Cohen, M. H., and D. Turnbull, 1964, *Nature* **203**, 964.

Coxeter, H. S. M., 1958, *Illinois J. Math.* **2**. 746

Finney, J. L., 1970, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **319**, 479.

Hales, S., 1727, *Vegetable Staticks*, Innys and Woodward, London.

Ichikawa, T., 1973, *Phys. Status Solidi A* **19**, 707.

Moss, S. C., and J. F. Graczyk, 1969, *Phys. Rev. Letters* **23**, 1167.

Pauling, L., and R. Hayward, 1964, *The Architecture of Molecules*, Freeman, San

Francisco.
Polk, D. E., 1971, *J. Non-Crystalline Solids* **5**, 365.
Polk, D. E., and D. S. Boudreaux, 1973, *Phys. Rev. Letters* **31**, 92.
Rogers, C. A., 1958, *Proc. London Math. Soc.* **8**, 609.
Scott, G. D., and D. M. Kilgour, 1969, *J. Phys. D* **2**, 263.
Steinhardt, P., R. Alben, and D. Weaire, 1974, *J. Non-Crystalline Solids* **15**, 199.
Temkin, R. J., W. Paul, and G. A. N. Connell, 1973, *Adv. Phys.* **22**, 581.
Waseda, Y., and T. Masumoto, 1975, *Z. Physik B* **22**, 121.
Yamamoto, R., H. Matsuoka, and M. Doyama, 1978, *Phys. Status Solidi A* **45**, 305.
Zachariasen, W. H., 1932, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841.

第三章　硫系玻璃与有机高分子

§3.1　分子固体与网络维数

对于固态的锗，不论是处于晶态还是非晶态，其共价图可以**宏观地**在**三维空间**上进行延展．我们设想有一蜘蛛沿着图2.11给出的晶态锗模型上的"键"爬行．只要时间足够长，这个坚韧不拔的动物可以毫无阻挡地按顺序拜访晶态锗模型上的每个"原子"．换句话说，对晶体而言，诸共价键的路线可把每一原子同这材料的宏观样品内的每一其它原子相连．同样的论述也适用于非晶态锗的四面体连续无规网络（部分图示于图2.15上）．这里所举出的共价键固体，在此处所指定的意义上，它们的共价图具有三维的特征．下面我们将介绍一些固体，它们的特点是具有**低维的**共价图．

许多重要的非晶态固体可以用**不连接**的共价图表示，这类固体即**分子固体**．分子固体的特点是强作用（主要是共价作用）与弱作用（主要是分子间的范德瓦耳斯力）同时存在，与此相伴随着出现的是具有内聚性的原子群体，群体之间以弱力相互作用，而群体本身靠共价键束缚．其中值得重视的一类分子非晶固体是**硫系玻璃**（chalcogenide glasses），这类材料中含有周期表上第VI族中的一个或多个硫系元素：硫、硒和碲．

正交硫是一种大家熟悉的基本分子晶体，它的分子单元是折叠起来的8原子环（如图3.1所示）．在晶体中冕状分子的规则排列就显示成这种图形．冕状分子的堆积方式却比较复杂．这些环以交错列阵的形式堆积成两组接近于垂直的柱，从而相互紧密结合成"小木屋式样"．

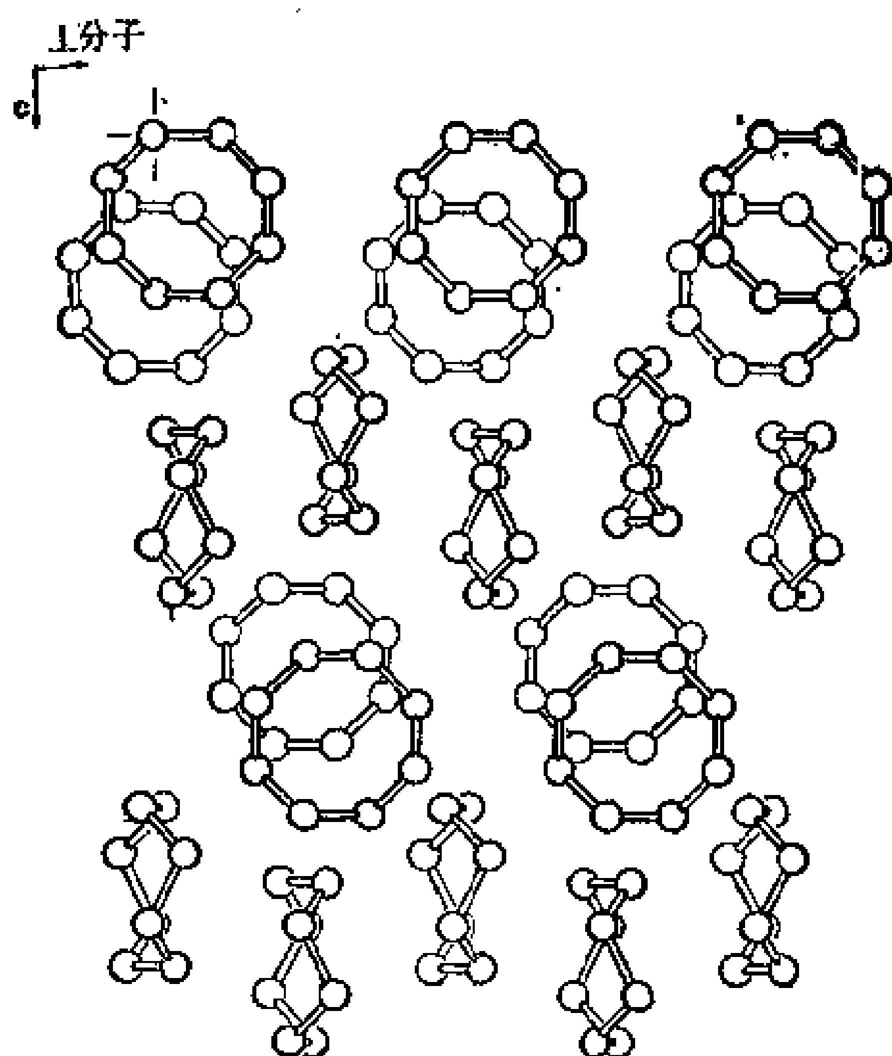


图 3.1 晶状硫的结构

对于菱形晶系硫，它的共价图是由大量不连接的 8 原子环所组成. 上面设想的那个巡游蜘蛛，当它发现自己处于这类材料的模型上并且仍然限制只能沿着强"键"移动时，它已不再能够在整个原子集合体内自由活动，而只能不愉快地被限制在 8 个原子的小岛上. **固体共价图被分裂成众多的不连接的分离共价图，这种裂变形式正是分子固体特定性质的标记.**

这时，强调以组分分子图的维数为基础将分子固体自然地区分为几种截然不同的类型是很重要的，所谓组分分子图是把固态共价图再进行细分. 我们可以很容易地用几个简单例子把这种由连接性引导出的**分子网络维数**的概念加以说明. 表 3.1 中列出了

周期表内一小部分元素，由它们所构成的材料可以代表全部的可能性。具有很强的与少数近邻形成共价键倾向的原子都位于周期表中第 IV、第 V、第 VI 族的第 3、第 4 周期内。较轻一些的元素(例如第 2 周期中的氧)形成离子键的倾向比较大；较重一些的元素(例如第 5 周期中的锡与碲)形成金属键的倾向比较大。表 3.1 中列举的元素在键行为方面都接近于具有最大共价键，s 与 p 价电子数 n 与特征共价配位 z 满足 $z=8-n$ 规则，这个规则建立在为得到满壳层所需要的共有电子数的基础上(进一步的讨论放在 § 3.4)。

表 3.1 部分周期表——具有共价键行为的元素

价电子数 n	4	5	6
	Si	P	S
	Ge	As	Se
正规共价配位数 z	4	3	2

表3.2列举了分子网络维数的四种可能性的例子 (Zallen 1974)。至于锗，它完全不是分子固体，因为它在共价网络中不能"分割出"分子单元(是以不允许有断裂键这个意义上说的)；但为了逻辑上的完整性，这里还是将它包括进去了。这样一个完全键合住的共价固体是作为"分子"的极限情况被包括进来的，这个分子在整个三维空间宏观地延展。为了具体起见，我们考虑一个样品，测出其边长为几个 mm，样品内含有的原子数量级为 10^{21}。以原子间平均间距作单位，这时样品的特征线性尺度用 L 表示，其大小为 10^7 (这是许多实验的典型情况)。对于这样大小的锗样品，由共价键联结在一起的原子数目的量级为 L^3 (这些原子组成一个单一的完全联结的"分子单元")。作为对比在具有相同大小的菱形硫样品中，组成一个分子单元的原子数的量级为 L^0 (也用 L 的幂

次表示). 当然,对于硫,S_8 分子单元与样品的大小 L 无关,而对于锗, Ge_N 分子单元 ($N \approx L^3$) 的大小正是与样品的大小相同.

表 3.2 各种分子网络维数的例子

网络维数	晶体[1]	配位数[2] z	分子单元的大小[3]
0	S	2	8
1	Se	2	10^7
2	As_2S_3	3	10^{14}
3	Ge	4	10^{22}

① 正交晶系硫,三角晶系硒.
② 对于 As_2S_3, $z = 3$ 是对应于砷的配位数,因为砷的网络拓扑起主要作用.
③ 是对一块包含约 10^{22} 个原子的宏观样品中由共价键连结起来的原子数目.

注意到这些完全相反的例子,我们很自然地得出下述定义,对于这两种极限情况的合适的分子维数,显然锗应是 3,而硫应取为零. 我们把**以共价键结合的分子单元在宏观空间上可延展的维数数目定义为网络维数**. 换言之,它是**一个单分子所具有的共价团能无限延展的维数数目**. 固体物理学家常说的"无限",它的典型长度约为 1mm. 已经强调指出过 Ge 具有三维网络的特点. 菱形硫所对应的网络维数是零,因为硫的分子单元在**任何维数**上都不能宏观延展;它**限定**在原子尺度上.

分子固体中最大量和最熟悉的一类是由零维网络晶体所构成的. 我们选 S_8 作为这一类型的代表进行说明是由于我们想从周期表的第 VI 族中取一元素作为例子,因为后面要讨论的许多重要玻璃都属于硫系. 更简单的基本分子晶体是由第 VII 族和第 VIII 族的元素所形成. 例如碘,按 $8-N$ 规则只要求一个共价配位数,因此它的选择性很小,只能结晶成为 I_2 分子晶体. 对于第 VIII 族的惰性气体,这时 $z = 8 - N$ 的结果是零,它产生的"分子晶体"(如果这样称呼是合适的话)是由具有弱相互作用的闭壳

层球形“分子”所组成，这些分子实际上是单个的简单中性原子．从这个观点来看，固体氩的分子单元可以写成 Ar_1．再从复杂的一个方面来看，一大群常见的零维网络固体都是有机晶体，例如萘 ($C_{10}H_8$)，蒽 ($C_{14}H_{10}$) 和芘 ($C_{16}H_{10}$) 等．

§3.2　一维与二维网络固体

讨论了零维和三维网络以后，现在应该讨论另外两个中间的网络维数，显然到现在为止这两种类型的网络被忽略了．表 3.2 中包括了重要的硫系一维和二维网络的晶态固体．确实正是这些一维和二维网络维数最好地表述了硫系玻璃的特性．与三维网络固体截然不同，（有些作者把三维网络固体简称为“网络固体”，我们将避免采用这种虽然简单但容易含糊不清的用法．）但与零维网络固体相似，一维和二维网络固体都是分子固体；因为单个分子单元可以清楚地识别．但与零维网络固体不同的是它们的分子单元是宏观上可延展的“大分子”．

通常为了在讨论结构时有一个可靠的出发点，我们先从对应的晶体着手．图 3.2 显示了三角晶系的硒晶体（以下用 c-Se 表示）的分子单元，这类硒晶体是这个元素最稳定的固态形式．与 S_8 中的硫原子相似，每个 Se 原子是两重配位的．然而 Se 原子不是与自身接合形成闭合环，而是形成—Se—Se—Se—链；对于 c-Se，这链可以一直延展到“无穷”；（也就是说，直到碰到表面或者某一种晶体“缺陷”，Se 链才会终止．）每一条链是一条螺旋形线圈，螺旋线每一圈有三个原子．对于晶态的硒，螺旋线被排列在三角形点阵上，形成预期的棒状密堆积．

三角晶系 Se 是一种明显的一维网络分子固体．分子单元 Se_N 在一维方向上宏观地延展．一维网络巨分子通常称为**聚合物**，因而三角晶系硒是一种基本的晶态**聚合物**固体．大家都知道，从各

方面来看三角晶系硒是最简单的聚合物固体。对于具有 L^3 个原子的宏观固体样品，我们仍旧用 L 来表示它的无量纲的长度测量。在 c-Se 情况下，N 与 L 是等同的(这里假定是"理想"晶体，内部不存在缺陷来中断链)。整个固体可近似地看成为具有 L^2 个分子，每一个聚合体分子约有 $N \approx L^1$ 个原子。这里 N 的作用完全类似于在讨论有机高分子时常用的**聚合度**(在后面几节中会出现聚合度)。早先引进的网络维数概念可等同于 L 的**指数**，它是对所研究的分子实体用的适当的聚合度 $N \approx L^d$ 中出现的。对于三角晶系硒的螺旋链分子单元，这个指数显然等于 1。下面要讨论的晶态硫系元素，其相应的指数为 2。$N \approx L^3$ (Ge) 和 $N \approx L^0$ (S_8) 的标准样品已经在前面描述过了。

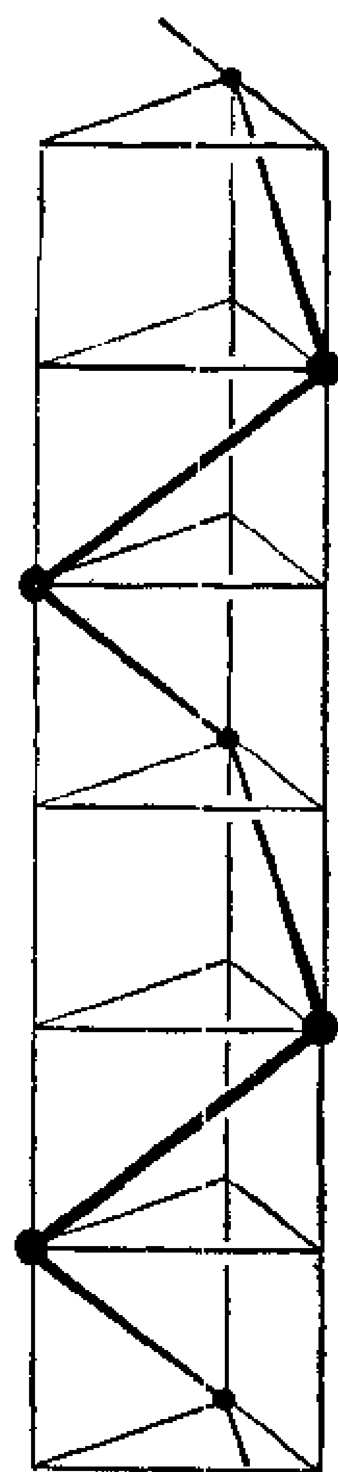


图 3.2 晶态硒以三角晶系形式的单个聚合物链：一个一维网络固体。

图 3.3 表示晶态 As_2S_3 的结构。从拓扑学上来看，晶态 c-As_2S_3 的二维延展分子单元是一种以共价键结合的缀饰蜂房点阵物理结构，这种点阵是 Zachariasen (1932) 作为他的 A_2B_3 型连续无规网络 (crn) 玻璃的晶态模拟而引入的(见图 2.13(b))。虽然其共价图形的成键拓扑应该与图 (2.12 (b)) 的缀饰蜂房相同，但 c-As_2S_3 中单层(即一个大分子)的实际几何结构却

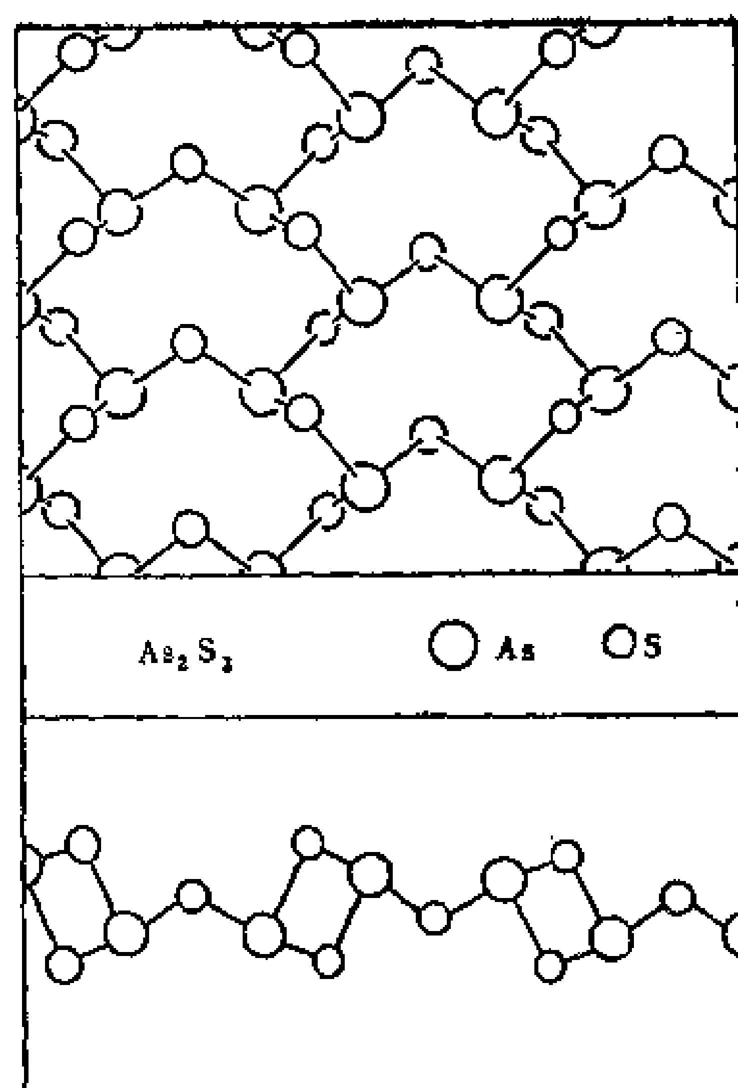


图 3.3 组成晶态 As_2S_3 的一个延展层，As_2S_3 是一个二维网络固体. 上面的图是从层的侧面观察的；下面的图是从边界上观察的.

具有从原子上讲的非共平面和相对的不对称性. 砷原子的三重配位控制着网络拓扑. 处于强键态的三重配位是二维网络固体的特征,其中最简单的例子是石墨,一种层结构晶体的原始模型. 晶态砷也是三重配位的元素的层结构晶体，在此例子中对应于 c-As 和 c-As_2S_3 层的共价图形都是严格地以缀饰变换相关的(借助于引入桥原子硫).

在 c-As_2S_3 中，合适的聚合度(如在石墨和 c-As 中那样)是 $N \approx L^2$. 因此惯用的毫米量级样品 ($L \approx 10^7$) 大约有 10^7 个分子,每个延展层 $(As_2S_3)_N$ 巨分子中约含有 10^{14} 个原子. 这种硫系材料是二维网络分子固体. 现在我们对表 3.2 中所举的各种网络

维数的例子都已进行了讨论。

讨论了相应的晶态样品后，现在转向讨论非晶态硫系物的结构。尽管这些玻璃在工艺上是重要的，同时也进行了广泛地研究；然而对它们的结构仍然只有局部的了解。此外较有把握地表述的一个最值得注意的观点是：**玻璃态中的短程序是与对应的晶态中的短程序基本上相同**。因此在 a-Se 中的 Se 原子和在 a-As_2S_3 中的 S 原子都是二重配位的，而在 a-As_2S_3 中的 As 原子是三重配位，它们的键长与键角都与它们在晶态时相似。除此以外，它们的其他图象都是不太清楚的（Wright 和 Leadbetter 1976）。

非晶态硒被认为主要是由 $N \approx 10^5$ 个原子的 Se_N 长链组合起来的一维网络固体。在这种元素玻璃中也可能有一些小环，例如 Se_8 存在，但对此没有一致的意见。要用 RDF 曲线的衍射测试来解决链/环之争是十分困难的。对于一个单分子，RDF 曲线上的第一个峰值对于 Se_8 环和 Se_N 螺旋链是相同的，因为两者的键长与配位数完全相同。由于环与链具有相同的键角（105°），所以 RDF 曲线上的第二峰值也是一样的。因此不得不到分子内部第三近邻间的距离中去寻找环与链之间的区别点。换句话说，为了解决这个问题需要二面角分布的信息。这样精细的结构信息要求衍射数据 $I(k)$ 扩展到 k 的高值范围才能得到足够正确的 RDF。

组成硒玻璃的长链并不约束在一条直线上，也不具有三角晶系 Se 的理想螺旋状形态；它们在比几个键长长一些的尺度上必然发生弯曲。 a-Se 的结构可能类似于高聚合有机玻璃的**无规线团**结构，有关有机玻璃的详细情况将在本章的后半部分进行讨论。（为了定性地了解一维网络非晶固体的无规线团模型，读者可参阅图 3.12。）以这种回旋状的 Se_N 链为基础建立的模型并带有无规的两面角旋转，这个模型得到与对 a-Se 观测的 RDF 数据合理一致的结果。

类似于上述的讨论也适用于非晶态硫和碲。这些元素的玻璃态没有 a-Se 态稳定，a-Se 态很容易从熔体中淬火获得，并在室温下可保持很长的时间。可以用蒸汽沉积在冷基底上的方法获得非晶态碲，但当室温上升时，非晶态碲很快发生晶化。a-S 的情况很有启发性。在熔点附近，硫成为一种完全是 S_8 环组成的低粘滞液体。对高流动性的零维网络分子液体进行急冷不易制造出玻璃，因为它结成晶态了。然而把液态硫加热到已知的聚合温度以上时，它就变成具有高粘滞性的液体(即分子运动具有长时间弛豫)，这种液体是由 $N \approx 10^5$ 的 S_N 链所组成。对这种液体急冷一定产生出玻璃态，不过这一类材料的一维网络非晶固体在室温下是不稳定的，它能很快转变成为菱形晶系硫。对于硒，所有温度下液体都是由链所组成，所以对它的熔体进行急冷总是出现玻璃态。

虽然硫系玻璃主要由一维和二维网络玻璃所组成，但引进 IV 族元素例如 Ge 后也能得到三维网络玻璃态，锗在共价圈内是四重配位。(通过高配位数的跨越键，这里意味着 $z > 2$，关于这一点将在下节 3.4 中讨论。)还可能发现稍纵即逝的零维网络玻璃 As_2S_3 是一种出色的玻璃样品，甚至很平缓地冷却液体也能十分容易地制备出“急冷”型的大块玻璃。而 a-As_2S_3 还可以用蒸汽凝结方法来制备。对结构的研究表明，在退火时，汽相-沉积膜片基本上与熔态-急冷材料的二维 crn 相同。然而最初大家都认为气相-急冷的 a-As_2S_3 薄膜在结构上是有一些不同的。散射实验揭示有较小的分子单元例如 As_4S_4 存在，As_4S_4 是 8 原子分子笼形结构，其结构图如图 3.4 所示。这些分子存在于蒸汽中，有一些分子明显地保存在“砷-沉积”凝结片上，同样还存在着另外一些富硫的分子单元 (DeNeufvill 等 1974; Solin 和 Papatheodorou, 1977; Nemanich 等, 1978; Slade 和 Zallen, 1979; Takahashi 和 Harada, 1980)。

人们曾建议汽相-沉积非晶态 As_2S_3 膜片的起始结构类似于

似球状硫系分子的无规密堆积．由于在退火时膜片弛豫所导致的稳定玻璃结构是 2，3 配位的连续无规网络，于是我们得到一种非晶态系统，它显示(在不同时期)两种正则的结构：rcp 和 crn．实际上把 rcp→crn 转变看成为在这里发生的结构弛豫过程有点太随便．看来 crn 网络在沉积时就已经部分地形成了．在样品退火时发生聚合过程，这部分 crn 网络与最后很难和延展网络相联的遗留分子共存．尽管如此，把汽相-沉积 a-As_2S_3 的退火过程看作是具有(至少部分具有)**从 Bernal 的"硬球"分子无规密堆积转变为 Zachariasen 的连续无规网络**的性质几乎是很恰当的(当然也是十分乐意的)．这个巧妙的物理图象把**非晶态固体结构中两**

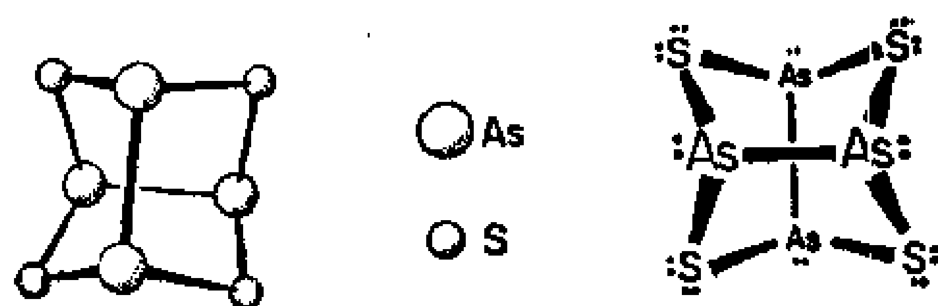


图 3.4 As_4S_4 分子的结构

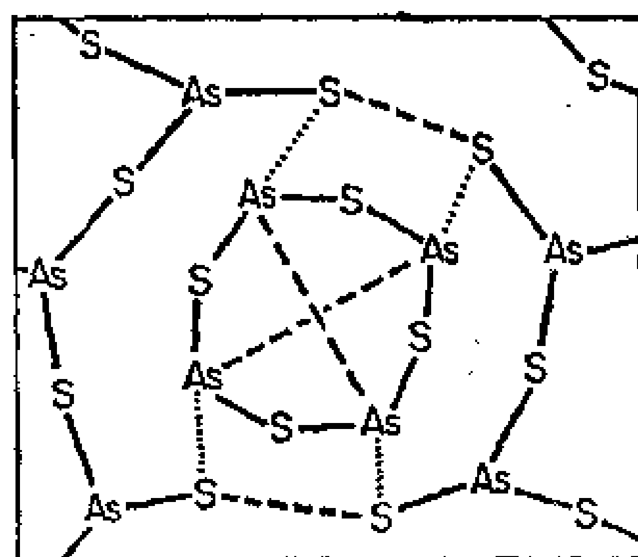


图 3.5 一种可能的途径：键重构能将小分子合并到硫系玻璃的无规网络中去．由短画线表示的键被用虚线表示的键所代替．

个基本的均匀模型联系在一起，它们分别对应于**同一材料**但处于**不同时刻**的结构．从讨论网络维数的角度来看稍有一点不同，这是一个从零维网络向二维网络分子玻璃的转变．

图 3.5 提出了一种可能的途径，借助于富硫 As_2S_{3+} 无规网络体发生"键开关 (bond switching)"对离散分子的解体发生影响．(这个示意图把各种元素放在同一平面上，不可避免地使键长受到畸变，但仍然可表达出主要想法．)用短画线表示的四根键断裂，而

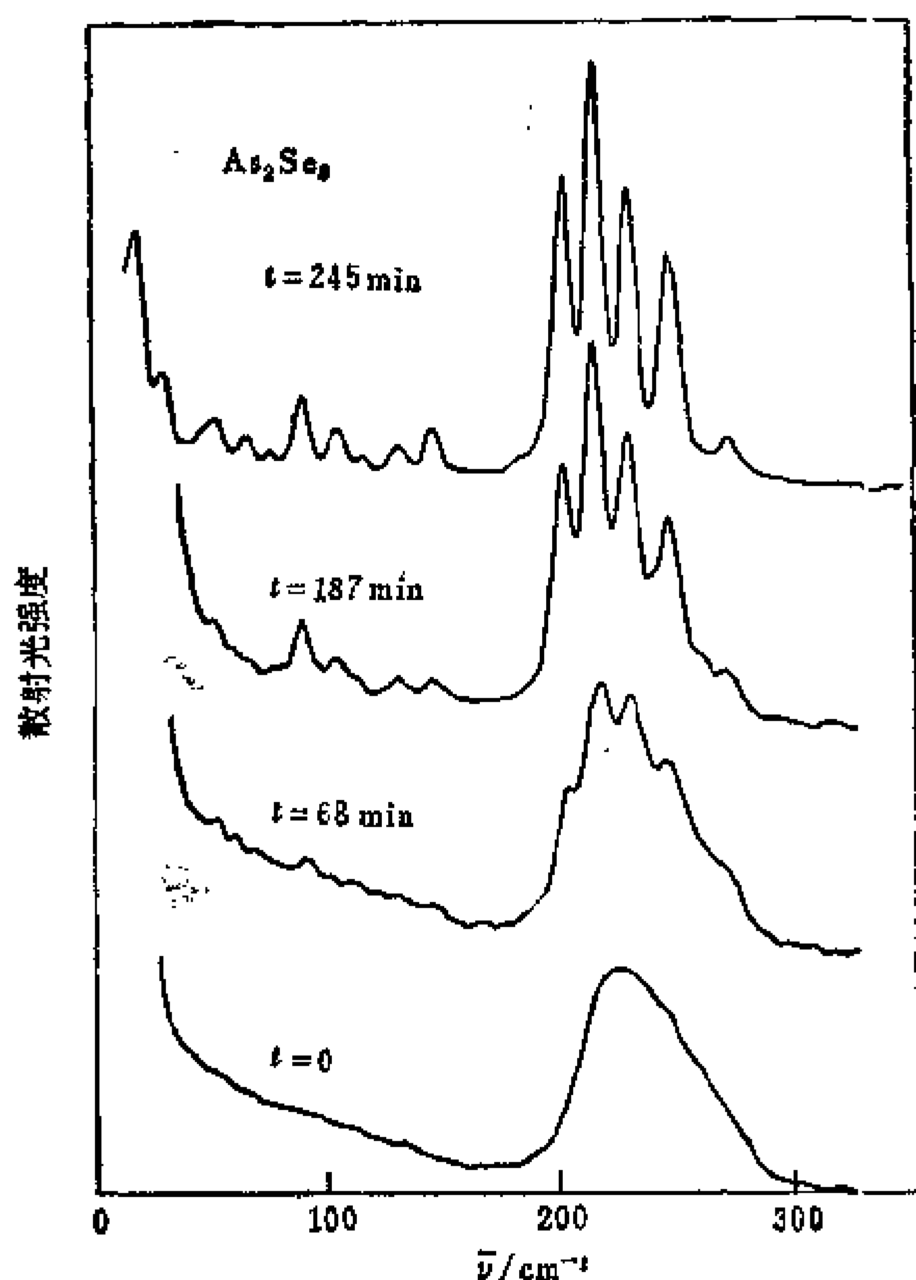


图 3.6 As_2S_3 的光晶化过程，用喇曼谱峰线的出现监测晶体的特征 (Finkman, DeFonzo, 和 Tauc 1974).

用虚线标记的四根“新出现”的键在退火过程中产生，退火过程消耗了 As_4S_4 分子. 这种变换的后果是同种原子间的键 (As—As 和 S—S) 被不同原子间的键所代替 (As—S). 主要因为 As—As 键要比其他存在的两种键弱(即能量比较高，因而不太稳定)，所以能量降低了.

硫系玻璃一个值得注意的性质是用入射光产生结构改变的可能性，这使硫系玻璃有作为计算机——记忆元件的可喜的潜在用途. 最简单的光诱导结构改变是晶化. 图 3.6 显示了 As_2S_3 玻璃光晶化的观测 (Finkman 等 1974). 在这光散射的实验中，激光束聚焦在样品上并起两个作用，一个是引起玻璃→晶体转变，另一个是作为这种转变的探针. 用导致转变的同一激光束所激发的喇曼散射去监测这个转变. 非晶态固体的喇曼谱包含了全部振动态密度的贡献，因此谱非常宽，这一点要在第六章进行讨论. 把这个谱与描述晶体特征的喇曼谱峰线作对比. 图 3.6 表明在样品进行光致晶化时，c-As_2S_3 的线状谱从 a-As_2S_3 宽连续能谱中发展的过程. 这些曲线可以被认为存在着一种类似于图 2.20 的电子散射曲线的光散射. 在这两种实验中都是分立分布代替了连续分布，以此作为原来的非晶态样品内晶态区域在增长这个事实的证明.

§3.3 在硫系玻璃和氧化物中的成分自由度

硫系玻璃的具体代表是非晶态 Se 和 As_2S_3，它们分别是一维和二维网络分子玻璃. 事实上对所有化学成分介于这两者之间的，也就是对所有 Se—As 系统，只要砷原子百分比处于 0 到 40 之间的化合物：$Se_{1-x}As_x$ ($0 \leqslant x \leqslant 0.4$) 都很容易形成熔态淬火非晶态固体. 对于所有这些“非化学计量”的玻璃，短程序具有明确的定义，它与母本玻璃相似：Se 是二重配位，As 是三重配位. 对于砷原子化学序也保持和过去一样，例如在 As_2S_3 中每一个砷原

子与三个 Se 原子成键．调节硒原子可以实现成分的改变，每一个 Se 原子愿与两个 Se 原子键合（如在 a-Se 中），或与两个 As 原子键合（如在 a-As_2S_3 中），或者与一个 Se 原子、一个 As 原子键合．能量上不利的 As—As 键在玻璃态中不容易出现．

类似的情况也适用于大块玻璃系统，这时调节的成分种类由 Se 元素变成 $GeSe_2$，即 $0 \leqslant y \leqslant 0.33$ 范围内的 $Se_{1-y}Ge_y$．这里是一维网络玻璃态（a-Se）和三维网络玻璃态（a-$GeSe_2$）之间的混合（我们假定 a-$GeSe_2$ 是和 a-SiO_2 同构的）．Se 原子与这两种原子相邻是二重配位，而 Ge 原子与 Se 原子相邻是四重配位．

上述两个例子是一个第 VI 族硫系元素的 Se 与第 V 族元素 As 或第 IV 族元素 Ge 的结合．在周期表上 Se，As 和 Ge 处于同一周期．这些例子构成了一族成分可变的富硒二元玻璃．相应的富硒三元系统 $Se_{1-x-y}As_xGe_y$ 也形成了一族熔体淬火的大块非晶态固体，其中 $x+y$ 约小于 0.3．Se，As 和 Ge 的配位数仍然是 $z=2, 3, 4$． 在结构上象 Se—Se，Se—As 和 Se—Ge 键这样的化学序大量涌现，而 As—As，As—Ge 和 Ge—Ge 键基本上不出现（即发生的次数比按不从优的无序-混合统计所预期的要少得多）．

图 3.7 是一个很简略的示意图，只是想标出共价闭联结性的特征．这里给出的是 $Se_{1-x-y}As_xGe_y$ 玻璃的键网络图，其中 $x+y \ll 1$，即在非晶态硒中掺入少量的 As 和 Ge 原子浓度．纯 Se 的网络维数是一维，它的结构单元是延展链．（也可能有少量混杂在链之间的环存在，由于它们不太重要，所以我们在讨论时将它们忽略．）引进了三重配位的 As 原子和四重配位的 Ge 原子后，就在 Se 链之间产生了“分支”键和“跨越”键． 如果没有这些高配位的原子（$z>2$）跨越，玻璃态网络类似于许多缠绕着的，中间有网眼的细面条（可以再参看一下图 3.12）．有了这些原子后，在拓扑上是线型的 Se_N 链就在不规则的间距内缝合成一个比较大，联接得较多的结构．

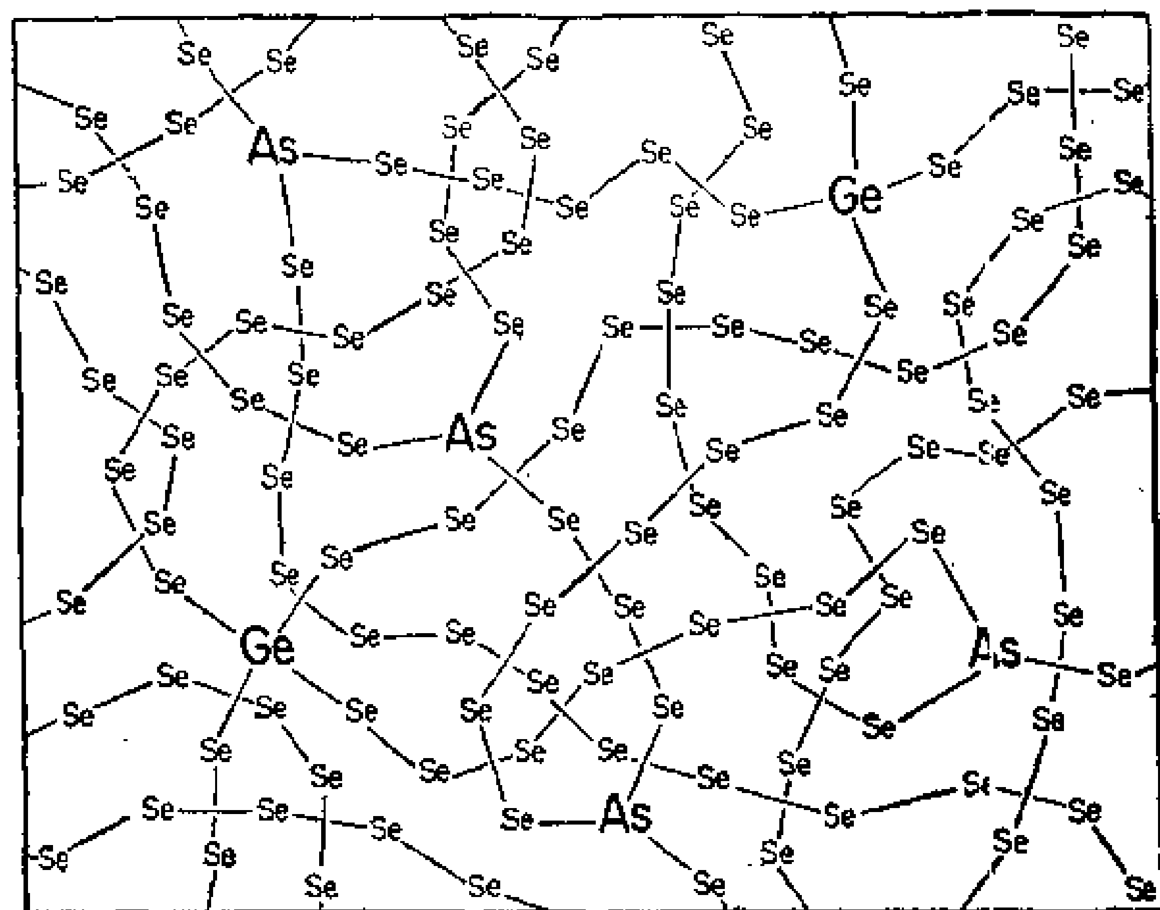


图 3.7　$Se_{1-x-y}As_xGe_y$ 玻璃键拓扑示意图

联结性的变化主要取决于跨越组元的浓度．注意到断开的分子单元的数目随着 As 和 Ge 原子的浓度增加而迅速下降就说明了这点，因为分离的单元通过 $z>2$ 的分支点发生了键合，开始时非晶态 Se 大致象 N^2 个线型分子链 Se_N 的集合，加了 Ge 原子后，在 $Se_{0.67}Ge_{0.33}$ 时缠绕成一个单一的完全粘结在一起的三维延展分子．在这个成分里，分子的数目由原来的 N^2 量级减少成为 1．（严格地说，对原来“N^2”这个数应该有保留，因为非晶态硒中链的聚合度在实际上是不可能大到无限的；在实际的样品中聚合度一般约为 10^5．这样在含有 $N^3\approx10^{21}$ 个原子的毫米大小样品中，链数的量级应是 10^{16}，而不是 10^{14}．）与此类似，在添加砷原子的情况下，从 Se 转变为 $Se_{0.6}As_{0.4}$ 也是使分子单元数大幅度地减少，共价图中不连接部分之数目减少这件事暗示着它的另一方面

是分子的大小随着网络连结性之增高而逐步加大.

在这些系统中,化学成分 (x, y) 的连续可变性,结合着前面对各个系列末端组元的不同网络维数的讨论,会使人联想到网络维数有可能介于整数1,2,3之间的中间值.确实非整数的或分数的维数将在本章倒数第二节很有益地出现,但是在完全不同的角度(即"相似性维数")上讨论的.另一方面从现在共价网络的角度看,这样地推广中间维数是很不实用的,因而不在这里引进.其中一个原因是由于逾渗引起的错综复杂,有关逾渗的内容将在下一章中阐述.对于长度为N的长链,在浓度低到只有$1/N$量级时,跨越连接性也足以产生"逾渗的"三维延展网络.在4.6节中处理这种一维到三维的硫化变换.为描述中间化学成分玻璃的中间网络拓扑的特征,在我们对玻璃化转变的结构方面的讨论中起作用的是一种直截了当的量度(这简单地即为平均配位数).

迄今为止已指出了三个成分可变的玻璃:一个是"6-5"二元玻璃(即由第VI族与第V族元素所组成的两成分化合物),也就是Se—As;一个是"6-4"二元玻璃Se—Ge;另一个是"6-5-4"三元玻璃Se—As—Ge.还有其他种类繁多的化合物都可以是硫系玻璃.可以很容易地把一些原子编织成一个象图3.7所画的共价网络结构,其中包括第VI族中的S, Se, Te原子,第V族中的As, Sb原子和第IV族中的Si与Ge原子.除了二元和三元化合物以外,更加复杂的多成分系统也能制备(四元化合物,五元化合物等).这类非晶态固体的成分可变性可用来调整它们的性质,以便于适合各种特殊用途;其中部分应用将在第六章中详细讲述.

许多读者可能已想到下面的事,即如果以外壳层电子位形具有s^2p^4特征的第VI族元素作为硫系之定义,那么在那些通常只习惯地列举S, Se, Te的表上就有一个明显的遗漏.为什么在这分类中通常不包括氧呢?毕竟硫系玻璃$GeSe_2$与传统的氧化玻璃SiO_2一样都是(4,2)配位的固体.事实上我们还可以把熔凝

氧化硅看作硫系玻璃的一个实例(可是这个观点很不符合惯例).尽管如此,在氧化物玻璃和以 S, Se, 和 Te 为基础的硫系玻璃之间还是有很大的差别. 这些差别主要是由氧的高负电性所造成, 氧明显地倾向于接受一个或两个电子后形成 O^- 或 O^{2-} 离子.

SiO_2 本身主要是共价键结合的. 在(4, 2)连续无规网络中可以用 Ge 原子代替 Si 原子形成混合的 $Si_{1-x}Ge_xO_2$ 玻璃. 在三元硫系玻璃 $Si_{1-x}Ge_xSe_2$ 中 Ge 同样也能代替 Si. 对于氧化物玻璃, 按照习惯的用法把 Si 和 Ge 都称为"网络形成物(network formers)"(在讨论硫系玻璃的意义下, 周期表上第 IV 和第 V 族的所有元素都类似地是网络形成物). 到现在为止,这个行为是众所周知的. 由于氧倾向于形成极化键而呈现出离子特性, 结果把高正电性的原子如 Li, Na 和 K 并入到 SiO_2 中去.

作为具体实例我们考虑钠的情况; 其他的碱金属在多组元氧化物玻璃中具有类似的行为. 我们把 Na—Si—O 形成的三元化合物写成 $Na_{4x}Si_{2-x}O_4$, 其中 x 是连续变量可从 $x=0$ 变到 0.5 以上. (形成玻璃区的 x 值,其上限自然与熔态淬火的速率有关; 淬火得愈快, 产生一非晶态固体的 x 值就愈高.)和前面讨论的所有情况不同的是钠原子并不与共价网络键合. 相反, 每一钠原子交出一个电子并以带正电的闭壳层球对称 Na^+ 离子而进入固体间隙(所谓进入间隙,就是进入空穴, 在固体无规连续网络中存在着这些空穴.)这些电子被氧原子吸收形成 O^- 离子.

虽然外壳层具有 6 个电子的 O 原子是共价二价原子(作为共价配位的 $8-N$ 规则在下一节要详细地说明), 但外壳层具有 7 个电子的 O^- 离子是和氟原子等电子, 它是单价的. 在 $Na_{4x}Si_{2-x}O_4$ 化合物中的硅-氧连续无规网络和 SiO_2 中的 crn 结构之不同就在于存在着这些单成键的"非桥"氧,每个氧只和一个硅原子键合,因此它是拓扑上的"死端(dead-ended)". 像在硅土中那样, 每一个硅原子与 4 个氧原子键合; 但是现在这里是 $z=2$ 和 $z=1$ 氧原

子的两种情况，因此氧的平均配位数是 $2-x$. 显然共价图的连接性随着含钠量的增长而减少. 尽管钠离子并不是连续无规网络的一部分(按照前面说过的譬喻，Na^+ 离子本身没有"编织到共价网络的系统中去;而是位于网络的空穴处!)，但它通过电荷补偿的物理要求和接受着电荷的氧的变价性大大地改变了网络的拓扑性质. 所以碱金属不是网络的形成物，但在硅酸盐玻璃中都被称为"网络的调节者" (network modifiers).

在 $Na_{4x}Si_{1-x}O_4$ 中实行理想配比可变性与在 $Se_{1-x-y}As_xGe_y$ 中获得成分可变性在方法上是完全不同的. 只要注意到，如果硅酸盐玻璃中钠的含量可以增加到 $x=1$ 所对应的浓度，那么所有的氧将成为非桥氧，同时共价图将破裂为一个个分离的 SiO_4^{4-} 离子. 从共价网络观点来看这种情况对应于零维网络固体. 然而，它是一个离子固体，而不是一个分子固体，因为它是被钠离子与硅酸盐离子间的净库仑力结合在一起的. 离子作用力的大小是介于分子作用力和构成 Si—O 键的强共价力之间的. 确实存在着这种零维网络固体，但它不是以从熔态中可得到的非晶态形式存在;而是以晶态原硅酸钠 Na_4SiO_4 形式出现. 这种成分的熔态不能用急冷方法形成玻璃的理由是组成液态的小离子具有很高的分子迁移率;所以在常用的急冷速率下，晶化过程发生得太快，不能忽略.

换句话说，刚才所描述的情况说明，对于由活泼的小分子组成的熔态(一种零维网络液体)很难用冷却法把它生成玻璃态. 因为这类液体的特征是低粘滞性和随之而来的快结晶率. 我们在上节叙述硫的情况时没有遇到这类困难. 现在我们来谈谈第三个例子. 在讨论二元系统 $Se_{1-x}As_x$ 时，我们曾指出：当 $x<0.4$ 时用熔态淬火很容易制备玻璃态，这也暗示着当 $x>0.4$ 时制备玻璃态不容易. 当 x 超过 0.4 时，不可避免地要出现 As—As 键. 这时小的分子单元 Se—As 将与延展网络作有利的抗争，其中最值得注意的形式是 As_4Se_4. 这种笼形结构分子含有两个 As—As 键，它与

图 3.4 所画的 As_4S_4 分子是同构的(对 $Se_{1-x}As_x$ 的讨论也适用于 $S_{1-x}As_x$). 在熔态中出现象 As_4Se_4 这种易流动的小分子或相近的 As_4Se_3 (具有三个 As—As 键)就会降低粘滞性，并且在正常急冷条件下,很难与结晶相竞争而形成玻璃态.

§3.4 8－n 规则和“理想玻璃”

回顾一下图 3.7, 在这个示意图中包含了结构上存在的所有几何无序,甚至拓扑无序,但图内始终保持着一个非常重要的**化学**规律性. 下述规则是作为制图时所采用的主要工作假设: 在非晶固体处处要满足**每一**组分原子的价要求. 化学价在这里的意思是指一个中性原子必须具有的单(σ 型)共键数目，这些键是通过它的 s 和 p 外层共价电子来构成的. (这里指明是中性原子，因为在下节讨论电荷亏损时，满足化学价的想法还要推广到硫系处于离子态的情况下.)由于中性原子需要在外壳层上填充的电子数是 $8-n$, 其中 n 是原子的 s 和 p 层的电子数目. (也就是原子处于周期表上的族数，如同在表 3.1 上所指明的.) 在玻璃态的共价图中,上述假设可以用原子的最近邻配位数 z 的数学式表达:

$$z=8-n. \tag{3.1}$$

考虑一个极其重要的常见晶体的反例立即可看出(3.1)式是一个方程式,而不是一个恒等式. 一个第V族的原子，例如砷，作为杂质存在于晶态 Ge 或 Si 中，砷取代了四面体坐标格位进入了共价网络. 在这种情况下,砷的配位数是 $z=4$,可是 $8-n$ 却等于 3. 这时砷的第五个电子没有被任何键吸收成为一个松散结合的多余电子; 这种电子很容易被离化，从而进入基质半导体的导带. 显然现在描述的是一个用施主杂质掺杂的例子，在广泛应用的硅工艺中,这个例子是作为控制电性质技术的典型,而硅工艺是电子工业的中心. 在晶态固体中，当一个杂质原子进入共价网络

后，不管它本身是满足壳层填充要求(例如当 Ge 处于 Si 中时，Ge 与 Si 是同电子的)还是不满足要求(例如上面提到的 As 处于 Si 中的情况)，它的配位数一定要和基质晶体所具有的一样.

莫脱在 1969 年提出“8 — n”规则是用来说明与硫系玻璃有关的观测，硫系玻璃的电性质在观测时并不显示出对杂质有很大灵敏度；事实上甚至连百分之几的成分改变常常也不起作用．这一类非晶态半导体的行为和晶态半导体有着鲜明的差别，莫脱用“8 — n”规则对此进行了解释，因为“8 — n”规则保证组分原子的所有价电子都吸收在共价键内．对熔态淬火玻璃，引用这个化学条件是很合理的．在很慢形成如此大块的非晶态固体时，有足够的时间使非晶态达到局部能量极小化的化学键位形．对于这些系统，大部分的实验数据都与 (3.1) 式相符合.

虽然主要是说化学方面，但在有关非晶态硫系结构问题上莫脱的理论是一个相当值得重视的论点．这正是把它放在讨论原子尺度结构的本章内的理由，当然这个理论也将在第六章讨论玻璃的电子结构时再出现． 参看 (3.4) 图中的右图来看一下如何把“8 — n”规则应用到简单的实例上． 这个实例是零维网络分子 As_4S_4，图中每一根粗棒代表一条单独的共价键，由原子的一对自旋相反的共价电子填充在一条轨道上所构成，这些键对共价网络的内部化学内聚力作出了重大的贡献．图中的两个点代表一对自旋相反的电子填充在未完成键的“孤对 (lone-pair)”原子轨道上，它们对原子间微不足道的重叠起了一点作用，但与分子内部的内聚力基本上没有关系． 对于一个 As_xS_{1-x} 化合物，其化学当量 $x = 0.5$ 时，除了有 As—S 以外，还要用两个 As—As 键的联结来满足“8 — n”拓扑规则，这样图 3.4 上的 As_4S_4 分子结构保证了能量最优化的几何结构．(当化学当量 $x = 0.40$ 时，按 (8—n) 规则最低能量的几何结构是一个如图 3.3 的二维网络层.)

通过严格遵守“8 — n”规则使每一个组分原子对共价键的

要求得到满足，这时局域能量达到极小值，从而确保玻璃态的能量差不多和晶态的能量一样低．因此对于硫系化合物，莫脱的理论重复了 Zachriasen 早期对于硅的连续无规网络结构的想法．大量实验证明，如此完美的短程序在长程序（晶态）不存在时仍然可以存在，对于这种结构的想法我们已经表述在图 2.13、2.15 和 3.7 中．

在目前讨论的意义上，有时候就把完美的化学短程序想法用“理想玻璃”的概念化结构来表述．这种结构在概念上是完全有定义的，但在物理上是不存在的；它在非晶态固体物理中起的作用，类似于在概念上很有用的理想晶体或完全晶体在晶态固体物理中起的作用（理想晶体在“实际生活”中同样是不存在的）．对于共价玻璃，我们把一个既没有键缺陷也没有杂质的 crn 非晶态固体定义为一个理想玻璃．用“没有键缺陷”来表示在固体中不存在**内部未满足键**（interior unsatisfied bonds），即在固体中“$8-n$”规则处处得到满足．（这一点类似于“完全晶体”的平移周期性，理想玻璃是不允许有外界的．严格地说它是无限延展的网络而不存在任何表面，因为表面无疑会形成大量缺陷．这里指明**内部**未满足键是要把它们与明显存在于任何实际固体必不可少的表面上的未满足键区分开．）

按照前面讨论过的硫系玻璃成分自由度的观点，杂质或者“外来”原子的说法有一点不明确，相反，在晶体中杂质和“基底”原子是很容易区分的．当某些元素的原子进入图 3.7 的共价网络时，这些元素都是网络形成者，因此把它们看成为固有的而不是外来的比较恰当．网络的调节者（例如碱金属原子）才是真正的杂质，它们又是理想玻璃中不允许存在的点缺陷；因为它们填隙式地进入玻璃，并且以一种与无规网络没有共价键合的离子形式存在于玻璃中．

众所周知，早在第二章中我们已碰到过理想玻璃结构的概念，

在讨论非晶态 Si 和 SiO_2 的连续无规网络模型时引进了上述概念。但一直拖延到现在才明显地用"理想玻璃"这个名词，这是为了强调它与"$8-n$"规则有密切的关系，以及进一步把它推广到包含成分可变的玻璃中去(例如图 3.7 所举的 $Se_{1-x-y}As_xGe_y$)。同样现在这个时候也正好把真实的玻璃与理想玻璃的差别举出几点来。(正像对应于完全晶体不是只有一个而是有许多理想化的结构一样，现在也有许多理想玻璃结构。在任何具体情况下所说的"某一种"理想玻璃都是与当时讨论的非晶态固体有关．要从上下文的叙述中把合适的理想玻璃模型明确出来。)

下一节我们将只限于论述硫系玻璃的结构，讨论它的缺陷以及与理想玻璃的差别。但这里首先要插进来，在总的方面描述一下非晶态硅和锗的结构与第二章中 a-Si 连续无规网络的差别，虽然把这个评论放在硫系问题中讨论好象有点放错了地方。对这类快速形成的材料而言，其汽相-急冷薄膜固体的结构缺陷要比硫系情况(相对于理想玻璃而言)多得多。非晶态 Si 和 Ge 中有许多微孔，孔洞的宽度可达几个埃；微孔的内表面在大块非晶态固体的内部提供了断裂键。非晶态半导体的电性质受这类悬空键的影响是极其重大的，有关非晶态硅的氢化作用的故事以及它们作为太阳能电池应用的可能性都将放在第六章中介绍。

§3.5 拓扑缺陷和价变化

我们现在来讨论硫系玻璃中的缺陷——这些固体的原子尺度结构以这种方式偏离理想玻璃模型。尽管已大致上证实了莫脱的图象，也就是满足化学价的图象，并且作为实际结构的一种很好的近似而被保留着，但是对理解非晶态硫系化合物的电性质来讲，对"$8-n$"规则很少有的例外情况是重要的(第六章)。我们在这里不涉及到杂质——即不是网络形成物的外来原子，我们感兴趣的

是真实玻璃中的**天然**缺陷(类似于实际晶体中的空穴)。它们在玻璃的 crn 共价图形中以**拓扑缺陷**的形式出现(即偏离正常的 $8-n$ 配位数)。

最简单的拓扑缺陷是断裂或**悬空键**. 考虑一个一维网络玻璃,例如非晶态硒. 理想玻璃要求每一个硒原子与另外两个原子成键. 在这个理想化模型中链不允许有末端存在,因为链末端的原子,其配位数将是 $z=1$,而不是所要求的 $z=8-n=2$. 对于链的末端原子 Se 将会有一个电子填充在单个的孤对轨道上(正常情况下,该电子将与近邻原子的电子配对而处于键轨道上),如果在近邻原子上它能找到另一个"悬空"电子时,它就准备与这样的"悬空"电子成键.

实际上在非晶态 Se 中是存在链的末端的(从而结果有悬空键),因为 Se_N 链分子虽然很长,但总是有限的. 聚合度 N 的量级是 10^5,所以存在天然缺陷的浓度预计至少可以有百万分之十.

长期来认为悬空键是在硫系玻璃中形成为天然缺陷的主要形式,现在大家才相信大部分悬空键在生成玻璃时转变成不同的一些缺陷对,这种缺陷用名词**价变化** (valence alternation) 来描述 (Kastner 等, 1976). 这里利用设想的再构过程为例说明这些天然缺陷的新类型,示意图由图 3.8 给出.

图的上半部分假定是由我们所取的一个拓扑转变,用简单的几步表达出从理想玻璃向具有两个共轭缺陷的玻璃的转变,这两个缺陷总称为价变化对. 以硒为例,图 3.8(a) 用浓缩的一维网络共价图形代表一个有限大小的无缺陷非晶态固体的样品. 为了避免出现任何断裂键,我们设想**所有**原子都是二重配位的,而且联结成一条很长的单链;这条链事实上又回到自身,形成一个闭合的大环. 共价图形的拓扑性质显示在图 3.8(b) 上,其中(像图 3.8 其后的部分一样)对共价图形作了示意性的扩展,好象是为了简化它的构形和显露它的基本结构而放在桌面上一样. 下一步在图 (c) 中,

我们把环扭曲成一个"8"字形使构象稍稍复杂一点，也就是介于(a)和(b)之间。然后我们在"8"字形的交点处把下臂切开，把其中的一个末端与上臂连接，另一个末端悬空。(为具体起见，这里用"上面"和"下面"的说法是相对于假想桌面的垂直方向而言的，彼此可以互换。)原来的环在拓扑形态上转变成了"6"或"9"。一开始是连续结构的样品出现了两个拓扑缺陷。这两个特殊点都是链的端点，它们是再构图形中的三重分支点 (three old branch point)。

上述切断和(不同方式地)再连续的数学操作在物理上相当于**伴随着转移一个电荷的键转换**。图 3.8(e) 和 (f) 分别是三重配位和一重配位缺陷格点的键示意图。Se^+ 离子的作用是 $z=3$，而 Se^- 离子是链的末端，它的作用是 $z=1$。外壳层具有5个电子 ($n=5$) 的 Se^+ 离子和外壳层具有7个电子 ($n=7$) 的 Se^- 离子各自是与 As 和 Br 原子等电子的，从而按"$8-n$"规则它们的共价配位数分别为3和1。按这个方式看，**这些离子**是遵守"$8-n$"规则的。只要电荷交换使这些缺陷格点处于离子态作为**既成事实**被大家承认，那么在这个意义上，这些 $z=3$ 和 $z=1$ 的**拓扑奇异点**(所谓奇异是相对于在 a-Se 中标准的 $z=2$ 而言的)都**不是**成键奇异点。它们是和由中性 Se 链末端原子生成的 $z=1$ 的拓扑终端在基本方面是不同的。一重配位的 Se^- 离子完全类似于 Na—Si—O 玻璃中的非桥氧 O^- 离子 (3.3 节所讨论的)，同时三重配位的 Se^+ 离子出现在各种晶态固体中，例如 GaSe 和 $MoSe_2$。电中性要求这类缺陷以成对的形式出现，所以它们被称为**价变化对**(常用的行话简称为"VAPs")，以表明它们的键配位数比正常的 z 值改变了 ±1。

这种类型的缺陷是 Kastner，Adler 和 Fritzsche 三人第一次在他们早期的论文 (1976) 中用化学的特殊形式提出的。作者指出这类缺陷对在超过理想玻璃的能量方面要比同数量的悬空键对

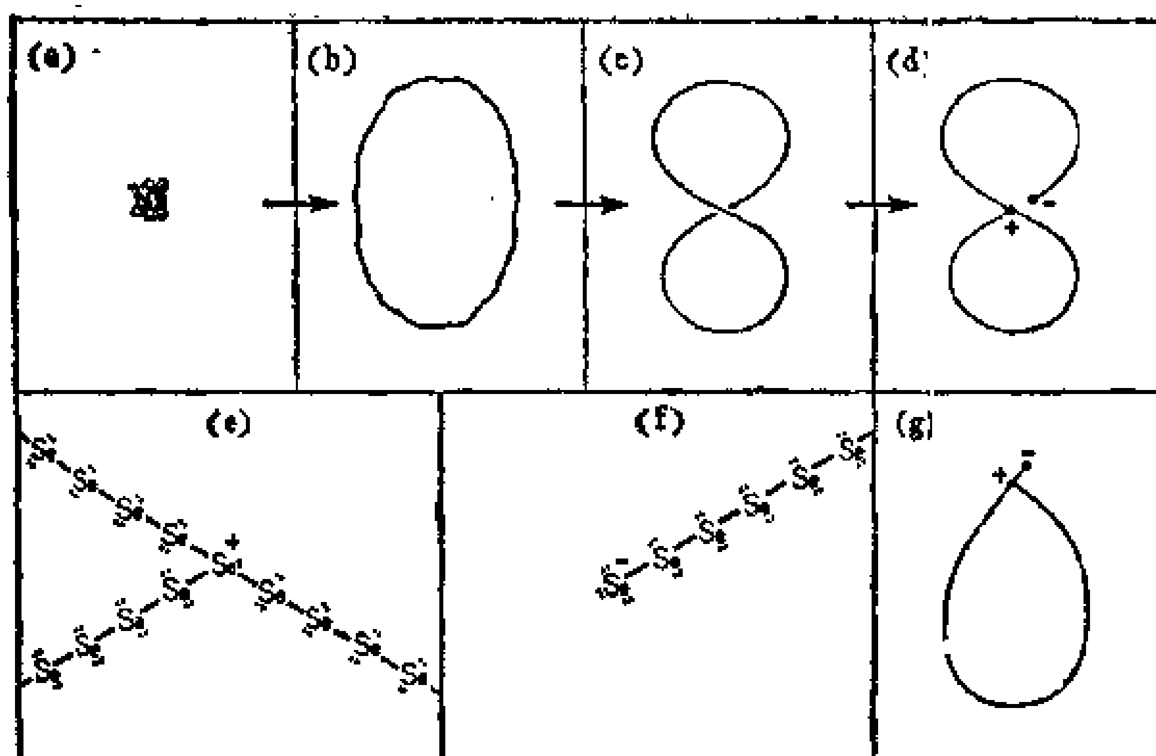


图 3.8 在非晶态硒中生成价变化对的示意图：(a) 是具有二重配位原子的理想玻璃，如同图 (b), (c) 中所启示的．在 (c) 图的交点处进行键变换和电荷转换，在 (d) 图中产生了价变化对，(e) 和 (f) 图是放大的特写图．一个"紧密"对显示在 (g) 图中．

小得多．图 3.8 对此作了论证．假定样品具有 N 个原子．图 (b) 中模拟理想玻璃的环具有 N 根共价键．现在将环断开为链，产生了一对具有悬空键的链末端，如图 (e) 所示．这时共价键的数目减少为 $N-1$．产生两个中性链末端所需的能量是使一个电子从成键轨道激励到孤对轨道所需能量的两倍(电子的激励放在第六章讨论)．再来看图 (d) 的构形，一对带电的缺陷相当于一个价变化对，这时共价键的数目与无缺陷的理想玻璃一样都是 N．因此这里不需要激励孤对成键的能量，仅仅只需要实际上是很少的一点能量以使一个电子在两个原来是中性的硒原子之间发生转移．

价变化对为硫系玻璃中一类重要缺陷提供了比较合理的物理图象．当然对于它们的存在与通常对玻璃态情况类似很难得到直接的证明．然而它们的重要性在于和下述问题相联系，即持续不

断地努力以便从理论上解释硫系玻璃的一些异常的电磁性质(将在 6.4 节中讨论)。 事实上发展这个结构模型的动机是希望能有助于解决玻璃态难题。 图 3.8 上以一个基本硫系玻璃的简单情况为例作了说明，对于一些具有带电拓扑缺陷的复杂硫系玻璃，例如图 3.7 中的 Se—As—Ge 系统，上述论述是同样适用的(图中对应的是无缺陷形式)。

图 3.8(g) 是本文中的最后一个示意图，它以 $z=3$ 和 $z=1$ 的两个缺陷为例说明它们在物理上可允许的范围内尽可能地彼此靠近，也就是只隔开一个共价键长度的距离。这一对缺陷称为**密切**价变化对(简写为 IVAP)。这种结构特性可以从拓扑上等价的(d)图中引导出来，只要让(d)图上两个特殊格点沿链分离的方向收缩到只有一个键的距离。对于彼此沿键轨道分离较远的两个缺陷(如图(d))或者是在键轨道上不连接的两个缺陷(它们属于不同的链)，我们注意到它们之间最靠近的空间近似于键之间的一个范德瓦耳斯距离。 这个距离比图 3.8(g) 中指出的 IVAP 键长度距离要明显地长得多。由于 IVAP 在能量上比较有利，因此它们在硫系玻璃的电性质方面可能会起重要的作用。

§3.6 有机玻璃的无规线团模型

玻璃是我们每天都要遇到的最常见的非晶态固体，当我们试图去认识它们的结构类别时，通常从历史发展的角度看总是挑选 SiO_2 型的连续无规网络结构。普通的“窗玻璃”以及人类制造的至少有三千种以上的玻璃器皿和制成品，它们的结构都可以用三维连续无规网络来表示。然而长期来为孩子们修理“塑料”玩具给我提供了大量亲身的事实根据，证明相当一部分日常生活中习惯使用的材料都是分子玻璃。这些分子玻璃是由长链状有机分子组合的一维网络非晶态固体，简称为高聚合物或高分子。聚苯乙烯就

是这种有机玻璃的一个合适样品．从工艺上说，热塑材料还有一个重要的性质，当它们被加热时会变软，同时具有可塑性；所以能够高速地和大规模地把它们加工成模塑生产的产品，例如玩具、装饰品、笔、无数的家用物品、仪表外壳、建筑材料、合成纤维、汽车和飞机的零部件等．对以高分子链为基础的这类广泛存在的非晶态固体，可以举出一个有代表性的、极其出色的应用，那就是在使用上要求透明度好、质量轻、强度高的飞机上用的机窗材料．

图 3.9 给出了常规的图形符号，用它表示一条伸长的聚苯乙烯链的结构．［Haward (1973) 曾写过一篇出色的对简单有机玻璃的综合评论．］位于链骨架或者主干上的每个碳原子都处在四重配位四面体键合的状态，这种状态和图 2.11 中给出的金刚石结构是完全不同的．沿高分子主干看，每个碳原子有两根键是与相邻的两个碳原子结合，一个在它的前面，一个在它的后面；它的第三根键和近邻的氢原子结合，第四根键或与另一个氢原子结合，或与由几个原子组合成的侧基团中的一个碳原子结合．侧基团 (side-groups) 或"链悬环"(pendats)都以固定的间隔附在主干上，就像珍珠串联在项链上一样．对于聚苯乙烯，链悬环是少了一个氢原子的苯环，氢原子的位置被主干上的碳原子所取代，环就附着在这个碳原子上．侧基团的化学式是 C_6H_5，而符号用图 3.9 上的六边形表示．沿着链的骨架，每隔一个碳原子就附着有这样一个"苯基(phenyl)"侧基团，因此化学规律性被高度地保持着．

图 3.9 上的方括号表示一个由原子尺度建立起来的块体，或者说是高分子链中的一个链段 (segment)，或者一个重复结构单元，或者一个链节 (monomer)．以聚苯乙烯为例，它就是苯乙烯链节，可简写为 $CH_2CHC_6H_5$ (删去了更多的结构信息)．高分子链本身是一个巨大的单个分子 (大分子)，它形成一个以共价键结合的一维网络固体结构单元，用 $(CH_2CHC_6H_5)_N$ 来标记．N 是聚合度 (polymerization)，一般 N 的量级是 10^4 (聚苯乙烯的 N 值可

达到 10^5 以上)。因此完全延展开的高分子大体上像一条细长的圆柱体，长约有几个 μm，但粗只有几个埃。(我们将看到在高聚合物玻璃中，高分子明显地是**不扩展的**。)内部键合的原子群体的许多变化是由侧基团的作用带来的，在聚苯乙烯中是由 C_6H_5 造成的。同样延展长度(即聚合度 N)也是每种高聚合物玻璃的特征。

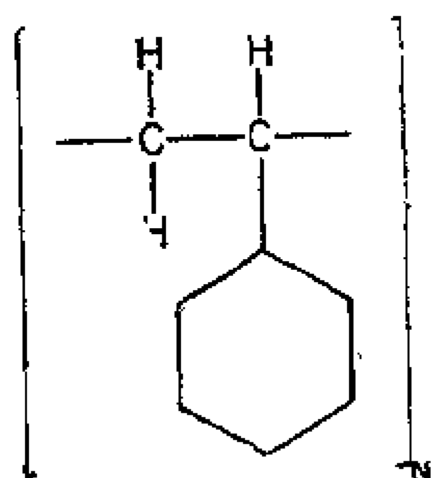


图 3.9 聚苯乙烯高分子链中重复结构单元的图表示

从图 3.9 上可以明显地看出，甚至像聚苯乙烯这种比较简单的有机高分子也缺乏高聚物硒所具有的简明性。对于高聚物硒，它的重复结构单元仅仅只有一个原子和一条键。出现闭合环是持续地干扰非晶态硒结构问题的一个标志，然而在有机高分子中，值得注意的是由于链内部结构的复杂性缓和了防止闭合环出现的问题。至少在有机玻璃中不存在这种特殊困难，因为笨重的侧基团妨碍生成小环所必须的键闭合。(在任何高聚物中都不可能生成大环，所以可以略去大环的影响。)

图 3.9 是一个平面图，它不能反映有机高分子链在原子尺度内的真实的几何信息。图 3.10 给出这种高分子链在剖面上一种可能构象的立体骨架图。图中小球代表碳原子，大球代表侧基团悬垂环，这里省略了图 3.9 中出现过的氢原子。为了保证图形的清晰而省略的氢原子就使碳原子在图上好象只有二条键或者三条键。它们实际上是四面体成键的，显然缺少的那些键应该是与看不见的氢原子结合。每一对相邻的四面体相对于它们的共有键作相互定向的交错位形。如图 2.16 所示。这是一种能量极小的排列，这种排列让非键原子彼此避开，并使它们不需要光重叠的排斥

付出不必要的能量.

让我们集中注意图 3.10 中碳原子骨架图的路径. 这个路径与若干个能量极小的约束是一致的. 首先所有的键长必然等于固有晶体值. 其次键角都具有正常四面体的数值，因此第二近邻与第一近邻一样是严格地排列的. 而且如前所述，甚至于两面角在交错键位形下也具有确定的数值，所以沿着碳原子脊骨甚至第三近邻也都重现了金刚石点阵间隔距离的特征. 然而这时有两种不同的金刚石结构间距突然出现，它们由第三条键的"走向"而定，沿着三键"走向"的第三个键(即沿着链从起始原子到其第三近邻)是否与第一个键的"走向"平行. 事实上图 3.10 的碳原子主干图是在三维空间(拓扑上是一维的)内沿 z 字形路径移动，可以把它看成是切开的金刚石晶体.

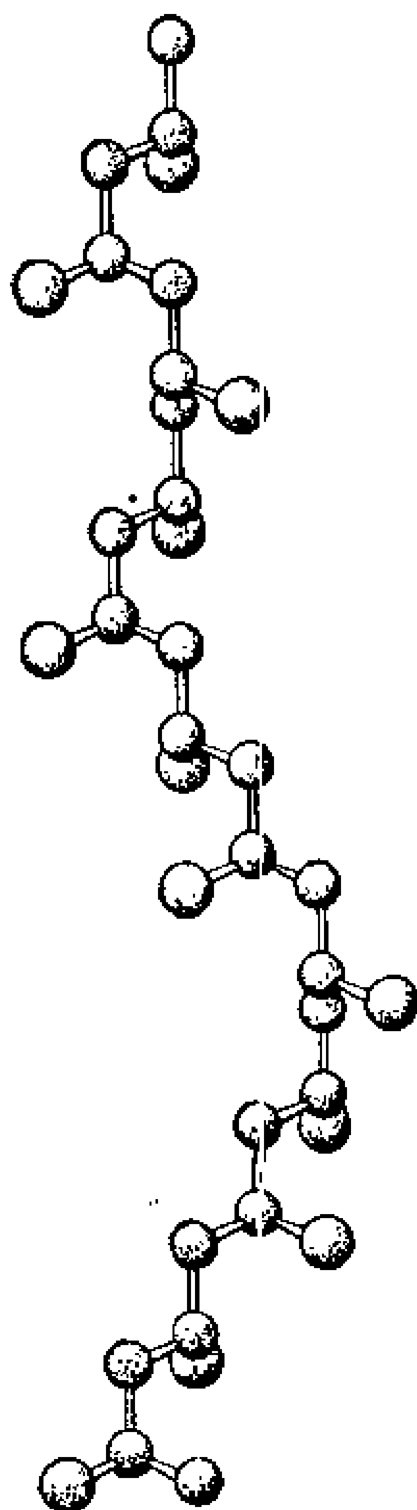


图 3.10 有机高分子链的一种可能构象

虽然高分子链容易服从一组似晶体必需遵守的要求，这组要求要比前面所讨论的非晶态硒的结构更严格，但与金刚石结构相似的非晶态硒的键角要松弛一些，而且二面角取值更加随意. 从图 3.10 清晰地看出高分子链保持着相当大的位形自由度. 每一个碳原子沿着链与下一个碳原子成键时，有三个独立的方向可供选择，其中每一个方向

都满足上面所有的限制条件。在三种可能性中，能量上的优先权是根据等间距原子间的相互作用来决定的(这有助于长程序起作用)。因此相互作用弱的方向，最后的优先权也小。所以利用熔体冷却最容易生成的非晶态固体之一就是高聚物玻璃；另一方面，要把晶态高聚物固体制备成大块晶体实际上是十分困难的。

循着链的顺序，在图 3.10 中实际上不是无规则地选择键的三种可能方向的。为了拉长链的结构和使构象关系清晰起见，当垂直键方向可以自由选择时，在每一个交错步上对垂直键的方向进行了精心的挑选。这样从图上端的碳原子出发，第一个"键步"选择沿碳原子主干向下。然后第三、第五、第七等奇数键步都取向下的方向。对于偶数键步，在指向低于水平面 19° 的方向上，可以任选三个方向。图 3.11 表示偶数键步在水平面上的投影，它相当于一个二维三角形点阵的**无规行走**。没有在图 3.10 结构中引入人为的垂直选择限制，链本身将按三维无规行走的路径成迹。我们将在下两节中对无规行走作若干深入的讨论。

在超过几个键长的尺度后，高分子链明显地非常柔软，它的方向在沿着 N 个链段的总长度上可以作**多次**急剧的改变。换句话说，它对方向的"记忆"在空间尺度上要比链长短得多。所谓链长，更恰当地说是链的**轮廓长度**（contour length）是用来表示处于完全扩展位形下链的长度。当键长为 b 时，外形长度的数量级是 $N \cdot b$。

对于以有机高分子为基础的非晶态固体，**无规线团模型**(random coil model）是描述其结构的最合适模型。这个模型是与 P. J. Flory 的名字紧紧地联系着 (Flory, 1949, 1953, 1975)。每条单独的链可以被认为是一个无规线团位形，也就是一个类似于三维无规行走所描述的位形。线团之间彼此充分地交织在一起，这些**相互穿透**的无规线团组成了有机玻璃。图 3.12 展示说明了一个有机非晶态固体的无规线团模型。为了便于形象地观察，

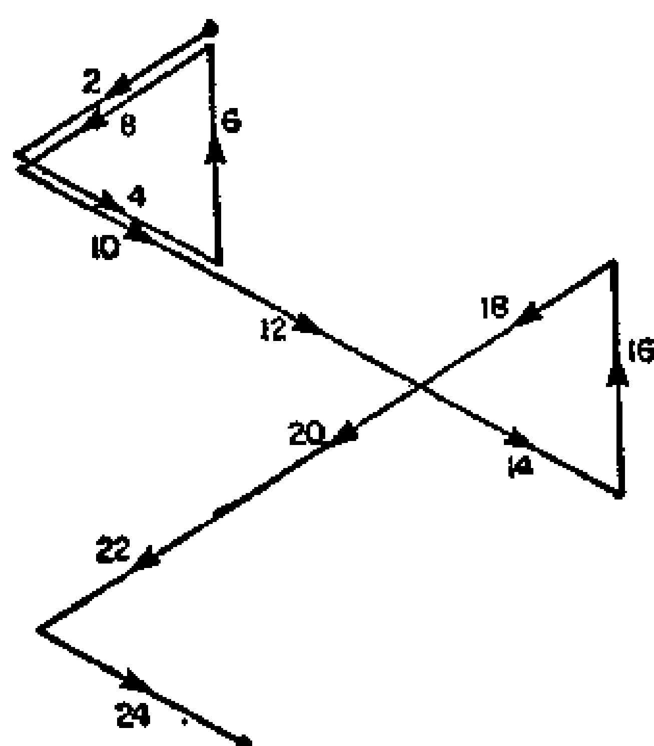


图 3.11 一个二维的无规行走，它对应于图 3.10 中给出的一段高分子链的主干图在水平面上的投影.

在相互交织的链中挑选一条链，对它作上"标记"。注意图 3.10 与 3.12，它们**在长度标度上要相差两个数量级以上.** 3.10 图上涉及的比例长度是 1 Å (原子-原子间键长的特征长度). 3.12 图上涉及的比例长度是几百个埃(高聚物玻璃中线团尺寸的特征长度).

象连续无规网络和无规密堆积模型一样，无规线团模型也基本上是一个均匀单相模型. 和 crn 及 rcp 模型类似，大量实验证据表明无规线团模型在说明可混合性方面是成功的.可以这样说，决定性的实验是样品的中子散射实验：在样品内让某条链的一小段作上标记(如图 3.12)，比方说把这条链上的所有氢原子换成氘原子；这样从有标记链(可以区分开的)的散射中可以观察到它们单独的结构.(因为这种组合状态信噪比比较好. 实际作实验时，通常是采取在多数是氘链的稀溶液中对正常的氢链进行观测.)实验数据证明每一个线团占据或者填充在一个"半径"(其定义在后面给出)大约为 300 Å 的球状空间内. 在非晶态固体内，可以看到

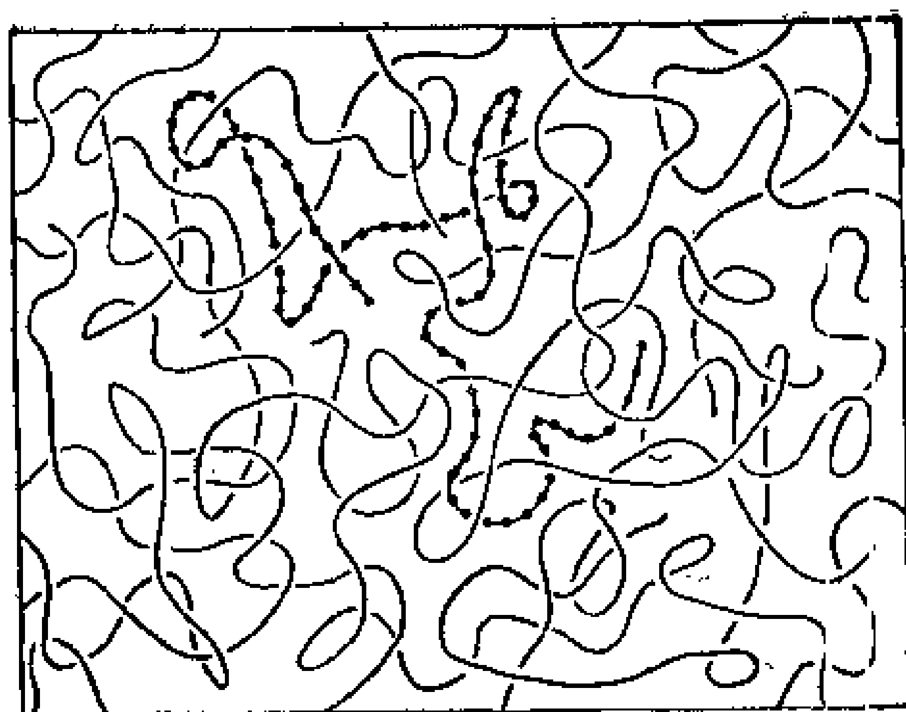


图 3.12　有机玻璃的无规线团模型结构示意图．为了易于形象地观测，对一条高分子链作上“标记”．

被一条高分子链所填充的三维空间的线性尺度，它的大小要比把链拉长的轮廓长度短得多，但要比紧密缠绕的球-束位形的大小长得多，这正好与无规线团模型一致（这个事实是与以“球粒”（nodules）为基础的不均匀模型相矛盾的）．特别是，我们发现观测到的线团半径是与链长的平方根（即 $N^{1/2}$）成正比，这正是无规行走的特点，从而与 Flory 模型的重要预测相符合（Benoit 等 1973; Fischer 等 1975; Kirste 等 1975）．

§3.7　无规行走，醉鸟（Drunken Birds）和柔性链的位形

在上节中曾数次提到过无规行走，在这里将给出它数学问题的确切定义并加以讨论．我们早已指出过：无规行走与一维网络玻璃的随机几何性质是有关的，特别是与有机非晶态高分子有关．高聚物玻璃空间结构的 Flory 无规线团模型与无规行走的统计方

法密切相联系．这种联系还将进一步发展．为此还必需讨论与稀溶液中高分子链构象问题紧密相联系的自迴避无规行走模型．(文献中习惯将它简写为 SAW$_s$.)

无规行走问题在其他许多领域内都很有用．例如电子在非晶态光导材料中的传输问题(将在后面 6.3 节中讨论)． 在本节中，比较合适的是举一个例子来说明如何把无规行走应用到高分子的天然形态上．现在广泛应用的有两种理论处理方法．一种是**平均场方法**，这种方法在处理随机系统时十分有用．把平均场方法应用到高分子溶液问题上给出了既简单漂亮又十分成功的实例，我们将在下节介绍这个实例．另一种理论处理方法是把空间维数 d 推广到非整数值(即分形 (fractals))，这里是举物理对象为例来显示从某种标度律意义上说的分形．这两个观念是在我们研究 Flory 的经典方法时引进的，用统计力学的说法，这方法就是自迴避行走 (self-avoiding walks)． 在对它作唯象推导时出现了没有预料到的分数指数，它在某种意义上提供了令人意外的相似的预兆，比方说有点类似于发生在非晶态半导体中变程电子隧道效应的莫脱理论(6.3 节)．

K. Pearson 在一篇发表于《自然》杂志(1905)的论文中提出了无规行走问题，他写道：

> "一个人从 0 点出发，沿直线走了 l 码；然后他转一个任意角度后又沿第二条直线走了 l 码． 他把这种过程重复了 n 次． 我想求出 n 次过程后此人位于离开起始点 0 为 r 到 $r+dr$ 距离内的概率．"

这个问题实际上已经在几年以前得到解决．瑞利在一篇论文中利用等振幅和无规相位的波叠加在 $n\to\infty$ 的渐近极限下求出了解(Chandrasekhar, 1943)．

为了便于变换到高分子链的问题上，我们将用 N (而不用 n) 来表示步数，用 b (而不用 l) 来表示每一步的步长． 这样在行走 N 步后到达的位移矢量为 $\boldsymbol{R}$，求出矢量 $\boldsymbol{R}$ 的均方根 R 的大小，其

主要结果为

$$\langle R^2\rangle^{1/2} = N^{1/2}\cdot b, \tag{3.2}$$

角括号表示对各种可能走法(正好是N步)的平均，也就是**位形平均** (configuration average)。

很容易就能把(3.2)式推导出来。令$\boldsymbol{r}_i$是第i步位移($|\boldsymbol{r}_i| = r_i = b$)，则$\boldsymbol{R} = \sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{r}_i$和

$$\langle R^2\rangle = \sum_{i=1}^{N}\langle \boldsymbol{r}_i\cdot\boldsymbol{r}_i\rangle + \sum_{i\neq j}\langle \boldsymbol{r}_i\cdot\boldsymbol{r}_j\rangle, \tag{3.3}$$

(3.3)式中的第二个求和是对除$i=j$以外的所有i, j值的二重求和。$i=j$的全部对角项对应于$R^2 = \boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{R}$中的自乘积$\boldsymbol{r}_i\cdot\boldsymbol{r}_i$，这些项已分别包含在(3.3)式中的第一个求和内，它们的数值可用给定步长的平方来表示。这里共有N个自乘积项，每一项的贡献是b^2，所以第一个求和项可简写为Nb^2。另一方面(3.3)式中的第二个求和项是包含交叉项$\boldsymbol{r}_i\cdot\boldsymbol{r}_j$的位形平均，由于保证行走是**随意的**，因此第二个求和项必然**消失**，这是因为第i步和第j步这两个不同步数之间是完全不相关的，同时$\boldsymbol{r}_i$和$\boldsymbol{r}_j$的所有取向是等概率的，所以$\boldsymbol{r}_i\cdot\boldsymbol{r}_j$在取各种可能位形下的标量积之和必须等于零。因此$\langle R^2\rangle$等于$Nb^2$，我们得到了(3.2)式的基本关系。

下面要进行具体的讨论，图3.13是一个很好的例子，它表示在二维空间中**实验观测**到的无规行走。图中的黑点标记出悬浮于水中的一个胶粒的位置，这是皮兰(Perrin)(1916)用显微镜观察胶粒，并每隔30s记录一次位置，然后依此用直线把黑点相连得到的。(这些线是按观察点联结的，但并不代表胶粒的真实轨道。如果用更频繁的间隔去追随胶粒的运动，那么每一条直线将会被一条缠结着的多边形折线所代替，多边形折线的复杂程度与在图3.13上见到的整个轨迹相似，这是一个**自相似**的例子。)显然

这是一个布朗运动实验——流体中的分子在热运动的作用下彼此相互碰撞所造成的振动引起了这种不规则的运动。

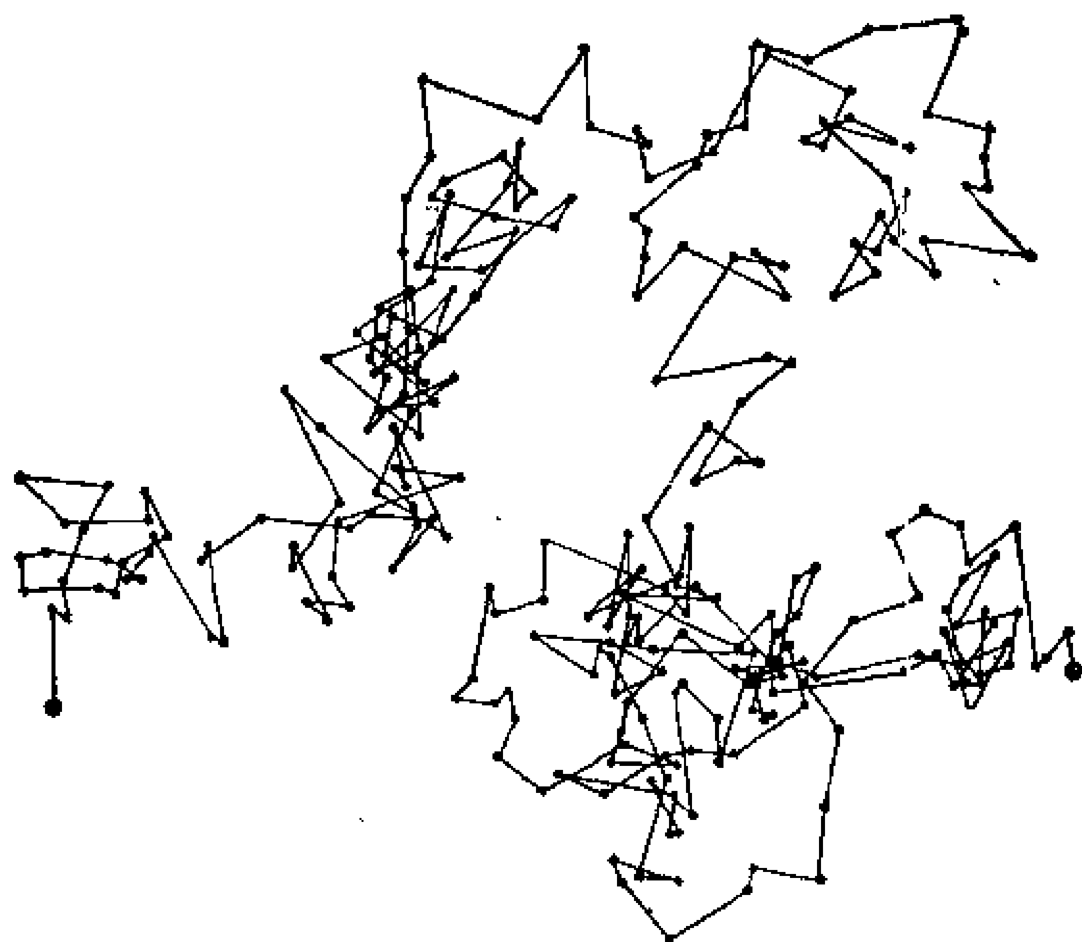


图 3.13 一个实验观测到的无规行走．它是由皮兰(1915)在对布朗运动的研究中记录下来的．

图 3.13 举出的布朗踪迹是比 Pearson 和瑞利所描述的无规行走更为普遍．因为现在步长在大小与方向上均可变化．然而只要定标长度比任何一个步长大得多时，适用于这两类行走的统计性质是相同的，例如像式(3.2)所表示的 R^2 与 N 之间的这种关键性质．这一点在爱因斯坦关于布朗运动的第一篇著名论文中已得到证明(爱因斯坦 1905 年)，他求出一个扩散系数为 D 的粒子在 t 时刻后其方均根位移为 $\langle R^2\rangle^{1/2} = (6Dt)^{1/2}$．这里时间 t 起的作用与(3.2)式中步数 N 的作用相同．在 1905 年的同一篇论文中，爱因斯坦还对扩散系数 D 求出了一个独立的表达式，用粒子的大小、温

度、液体的粘滞性和阿伏伽德罗常数来表示 D。这个事实启发了皮兰去进行实验研究，为此他获得了 1926 年的诺贝尔物理奖。在提供了能确定上述参量的方法后，依靠对布朗运动的测量可以直接在宏观量与分子大小的物理量之间定出十分重要的联系。

顺便介绍一下布朗运动中的布朗，他是一位英国植物学家，是第二位围绕着随机对象发现无规行走问题的。第一位是 S. Hales，他在 1727 年作无规密堆积的研究工作时与随机问题发生联系（参看 2.4.4 节）。R. 布朗正好在一个世纪以后发现分散在水中的花粉粒子是作"不规则的浮游"。这一段有关历史的题外话将仓促地以简略的人名介绍作为结束，倒不是为了这些人的名字曾在本节中出现过，真实的原因恰恰是因为许多科学领域中的科学家们在他们的研究工作中都突然发现了无规行走。（这些人中间有五位诺贝尔奖金获得者，他们是：瑞利、爱因斯坦、皮兰、Flory 和莫脱。）

附带指出，无规行走应用在高分子结构时，行走被重新解释为是柔性长链分子的物理位形（在玻璃中的**静态**位形），而不是扩散粒子的瞬时路径。同时把每一步长 b（等步长）看成是一个化学单元——分子链上的一个链节。现在净位移的大小 R 是分子链两个分隔开的端点之间的**末端距长度**（end-to-end length）。这两个末端是指分子链的第一个链节和最后一个链节。目前的情况是位于三维空间，所以将它命名为"无规飞行"要比"无规行走"更合适。

由于一个喝醉酒的人是不可能飞行的（尽管他自认为他能飞），因此他最多只能在二维空间上作无规行走。对于喝醉了酒的鸟类却必需作无规**飞行**，所以本节的标题用的是"醉鸟"。希望读者先把对公认的化学图象的应用忘记掉，而是到最后再回到化学对象上，即有机玻璃中高聚物分子的形态问题。

以后通常将末端距 $\langle R^2\rangle^{1/2}$——位形平均的均方根值——简写为 R_{rms}。对于定步长为 b 的无规飞行，我们已知其末端距等于

$bN^{1/2}$. 在推导(3.2)式时没有牵涉到维数问题，所以公式 $R_{rms}=bN^{1/2}$ 适用于一维、二维、三维或更高维的均匀无规飞行.

除 R_{rms} 以外，我们还知道无规飞行的完整分布函数 $P(\boldsymbol{R})$. $P(\boldsymbol{R})$ 是发现**末端矢量** $\boldsymbol{R}$ 的相对位置的概率函数. 如果没有一个方向比其他方向更有利，那么矢量 $\boldsymbol{R}$ 是各向同性的，它只和它的大小 $R=|\boldsymbol{R}|$ 有关. 这样一来发现末端距在三维位形空间中处于 $R\to R+\mathrm{d}R$ 之间的次数为 $4\pi R^2P(R)\mathrm{d}R$. 分布函数 $P(R)$ 是高斯型的，它的形状因子参量简单地为 $R_{rms}=\langle R^2\rangle^{1/2}=bN^{1/2}$; 所以

$$P(R)=A\exp(-BR^2), \tag{3.4}$$

其中

$$A=(2\pi/3)^{-3/2}R_{rms}^{-3}, \tag{3.5}$$

$$B=(3/2)R_{rms}^{-2}. \tag{3.6}$$

当N很大时，(3.4)—(3.6) 式是描述无规飞行下末端距分布函数的很好的近似公式. 对于 $R>R_{max}$ (这里 R_{max} 是轮廓长度 Nb)，分布函数 $P(R)$ 不趋近于零，由此看出表达式(3.4)有一些误差. 一个正确的 $P(R)$ 在 $R>R_{max}$ 时必需等于零，因为末端距是不可能超过把链完全拉直的长度. 然而注意到 $P(R_{max})$ 要比 $P(R_{rms})$ 小一个量级为 $\exp(3N/2)$ 的因子. 当 $N=10^4$ 时，这个因子的值大约为 10^{-26}; 当 $N=10^5$ 时，它约为 10^{-32}. 因此对于实际的链长度，这个不足之处完全可以忽略.

高斯表达式 $\exp(-x^2)$ 是一个很熟悉的经常碰到的函数. 特别是它的形状类似于钟形的正态曲线，它可用来描述由涨落引起的随机误差的期望分布，因此高斯表达式从直观上看就是一个合适的结果. 瑞利第一个从目前的意义上对定步长的离散无规行走获得高斯分布. 然后爱因斯坦对动态碰撞布朗粒子的概率密度 $\rho(x,t)$ 推导出扩散方程 $\partial\rho/\partial t=D(\partial^2\rho/\partial x^2)$，并对此连续方程求解得到高斯分布. 为了定性地理解这个结果(不是真正地证明)应

该充分注意下面的关系．在一维空间内要求走N步后达到 Nb 位置的可能性(每一步或是 $+b$，或 $-b$) 与要求独立地顺序抛掷一个镍币N次后产生正面向上和反面向上的差为 $n = N_+ - N_-$ 的可能性完全相同．这时想到n的值可能自然地为零，但当顺序数N很大时，这种情况几乎从来没有发生过． 当 $N \to \infty$ 时，用 $2x = n/N$ 表示相对剩余，概率论使我们得到了众所周知的误差函数，而分布 $P(n)$ 为

$$P(n) = (2\pi)^{-1/2} x_{\rm rms}^{-1} \exp\left[-\frac{1}{2}(x/x_{\rm rms})^2\right], \tag{3.7}$$

其中 $nb = 2xNb$ 是行走后的净位移．$P(n)$ 是一个一维函数，它与 (3.4)—(3.6) 中的三维表达式 $P(R)$ 是等价的．

R的三个空间分量中，每一个分量都可以单独地取(3.7)式的形式；这时分量的取值不用考虑另两个正交分量取什么值．由于无规行走是各向同性的，在d维空间行走时，d个独立方向中的每一个方向的分布都是相同的，所以可以直截了当地把高斯函数作维数上的推广．对 (3.4)—(3.7) 式加以分析就能毫不费力地建立起正确的普遍表达式． 在d维空间末端矢量的分布 $P(R)$ 与R的关系仍然保持着 (3.4) 式的形式，但其中A和B被 A_d 和 B_d 所代替．

$$A_d = c_d R_{\rm rms}^{-d}, \tag{3.8}$$

和

$$B_d = (d/2) R_{\rm rms}^{-2}, \tag{3.9}$$

(3.8) 式中 c_d 是一个常数，它由 $P(R)$ 积分等于 1 的归一化条件确定．第一个因子 A_d 的公式中有 $R_{\rm rms}^{-d}$ 项，因此 A_d 的量纲一定是d空间体积的倒数． d个正交分量的矢量平方相加后的总和代表 B_d，B_d 与d成线性关系，所以与维数d有关的项处于指数变量上． (3.8) 和 (3.9) 式作为常数出现在描述d维空间与无规行走终点的广义高斯分布上，有

$$P_d(R) = A_d \exp(-B_d R^2). \qquad (3.10)$$

(3.8)和(3.9)式在用平均场方法推导自迴避行走时也很有用。这一点在 3.8 节中将很快会应验。

现在再回到三维的表达式(3.4)—(3.6)和它们与高分子链结构之间的关系上来。假定一个高分子链系统具有无规行走的结构，并且 R_{rms} 的大小为 300 Å (一个 $N \approx 10^5$ 的高分子有的典型数值)，图 3.14 表示该链末端位移的分布函数 $P(R)$ 和 $4\pi R^2 P(R)$。图(3.14)中的 $P(R)$ 是球对称三维端点分布函数 $P(\boldsymbol{R})$ 沿着任一径向线段的分布。$4\pi R^2 P(R)$ 相当于连接链两端的对相关函数(即 RDF)。它的峰值在 $(2/3)^{1/2} R_{rms}$ 处，它的二级矩是

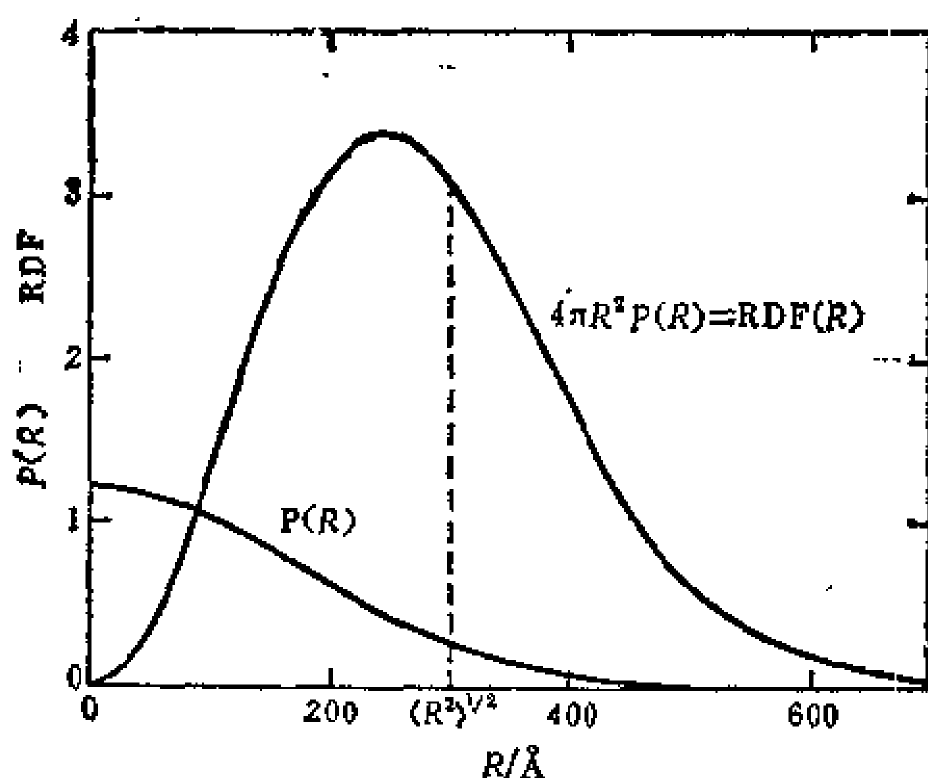


图 3.14 理想高分子链系统(无规行走位形)末端距 R 的分布函数。对应的 R_{rms} 是 300 Å。(摘自 YAMAKAWA 1971)。

R^2_{rms}。R_{rms} 是一个标量。虽然还可以采用另一个量来测定无规线团链所填充区域的线性大小(例如采用由质心到各链段的方均根距离，称为“迴旋半径”)，这两个量之间彼此可以换算，但最容易处理的量还是 R_{rms}。

从整个讨论中看到末端距 R 作为一个难以想象的简单参量用来表征高分子链的构象。对于一个给定的 R，存在着大量各种各样的可能位形(在下节中将对这种多样性给出一个有限的实例)。事实上我们**并不知道**任何一个实际的高分子链的完整位形，也就是 (3.3) 式中 r_i 的完整次序。这一点类似于对**任意**一个非晶态系统我们**不知道**它的全部原子一原子结构一样。因为这里牵涉到的数很大，所以统计处理是必要的和正确的。

现在，在无规行走和非晶态高聚物中链结构间存在着最佳关系方面，读者可能会有一些担心(或者没有，可能应该有一些)。因为用像图 3.13 那样的无规踪迹去描述 Flory 图象中链的无规线团难免会有一点毛病。

布朗粒子在沿图 3.13 所示的路径行走时，不受粒子先前在二维空间漫游时的任何位置的记忆所限制。它可以自由地与自己的路径相交一次，甚至多次。虽然不很明显，但粒子在三维空间扩散的轨道上是会发生这种自相交的。这些自相交破坏了布朗运动和链位形在几何上的相似性。一条柔性高分子链是一个占据着有限体积的可触摸的物理实体，它不可能自相交。链结构的空间轨道与漫游粒子不同，"它不能重新回到原位"。不同的链段必需满足明显的"空间要求"，即它们不能叠加在相同的空间位置上。

上述评论建议我们用以自迴避行走为基础的模型来代替无规行走模型似乎比较好。自迴避行走可以防止自相交。这种自迴避行走 (SAW$_s$) 与前面提到的 (3.2)—(3.10) 式有着不同的统计性质。 SAW$_s$ 将放在下一节讨论。 它们习惯上是模拟稀溶液中的高分子，一种非常接近于孤立的长链分子"气体"的物理真实。我们发现自迴避行走的统计性质确实很适用于完全分离的，**没有覆盖** (nonoverlapping) 的单个高分子链。尽管这样，却出现了一个意料不到的转折，它证明我们曾经讨论过的无限制(理想)无规行走(不是 SAW$_s$) 是一个适合于高聚物非晶态固体中链结构的模

型. (这一点倒不如说是与现有物质结构的螺旋式性质相一致.) 中子散射实验 (Benoit 等 1973; Fischer 等 1975; Kirste 等 1975) 显示出有机玻璃中的链呈现无规行走高斯型链所期望的特征，这些特征中最值得注意的是线团半径与链长度之间特殊的平方根关系. 下一节将会弄明白它的原因. 简短地说，它相当于在统计和位形两方面的**抵消**；在分子链相互渗透的"区域内"，对于任一条链，它的自迴避效应将和它同**其他**链相迴避的效应互相抵消. 类似于其他一些一开始使人感到惊奇的结果一样，只要回想一下，这个结果就成为很"明显"的了.

§3.8 自迴避行走，平均场和在溶液中的溶胀线团

自迴避行走与简单无规行走不同的地方在于它能记住过去曾走过些什么地方，并且不允许再回到已去过的地方. 这种禁止性记忆的作用是迫使路径扩大和占据更多的地方. 通常这个作用在一维的问题中最引人注意. 对于一维的自迴避行走，行走必须沿着和第一步的方向相同的方向**继续下去**；它决不能转向. 以单位长度为定步长的一维自迴避行走，它走了N步后的长度必然等于N；所以它是**完全延展的**. 这个结果与一维无规行走有显著的差别，无规行走N步后长度的均方根值是 $N^{1/2}$. 在一维空间内的无规行走，它可以**一次又一次**地重新回到它的出发点(或者说任何其他的点). 但一维自迴避行走在出发后**再也不可能**见到它的原点.

由于自迴避效应或者**体斥效应** (excluded volume) 所造成的路径扩大同样会在高维空间内发生. 然而随着维数的增加，它的严重程度减小；因为自迴避限制随着对路径延续的可挑选性增长而迅速地失去它的重要性. 在图 3.15 和 3.16 中举了两个二维的例子. 图 3.15 显示了几个步数为 18 的自迴避行走. 作为对比在它的上方画出了一维的情况：一条直线，一条完全延展的链，它的

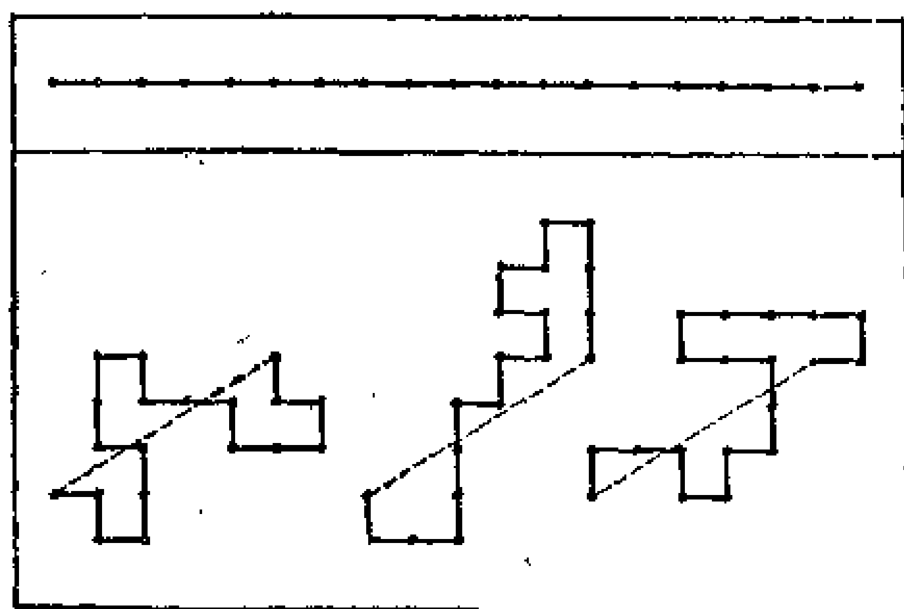


图 3.15 步数为 18 的自迴避点阵行走．上部表示一维的情况；下部表示三个在正方点阵上的二维自迴避行走；它们的末端距都是相等的．

末端长度 $R=18$．在下方是三个二维自迴避行走．为了便于计算，现在把行走的状况记在点阵上使问题能够具体计数．将二维正方点阵中一个格点与它可到达的最近邻格点相连成为目前的一步．图 3.15 上有三个二维行走，每一个的长度均方根值 R 都是 $R=(34)^{1/2}=5.8$．具有这种末端长度的 18 步自迴避行走存在着许多不同的走法．事实上确切地说一共存在着 732030 种从 (0, 0) 点出发走 18 步后到终点 (5, 3) 的自迴避行走，而且它们都具有如图所示的相同的末端矢量 $\boldsymbol{R}$．（如果只要 R 值相同，那么自迴避行走的数目是上述数字的 8 倍，也就是说，从原点出发走 18 步后只要处在距离为 R 的格点上就行．）

对于较短的自迴避格点行走（与高分子的 $N\sim10^4$—10^5 作比较而言）中；它的可能性数据已由计算机辅助计数得知（Domb 等，1965），这为长链高聚物分子处于无规线团形态下的位形自由度提供了某些想法．显然从延展位形转变到无规线团位形时，同时伴随着熵的急剧增加（图 3.15 的上部和下部分别举出了例证）．甚至像图 3.15 所表示的那样短和有限制的行走（一个被格点约束的

二维行走)就表现出巨大的可变化性，这种性质与一个相当重要的结论有关，这个结论是：高聚物玻璃无规线团图象是十分真实的。也许可与无规线团模型可比较的形态的主要想法是一种感性认识，也就是说人们很难想像一个相互缠结的三维线团能成功地配置在稠密的填充空间内。（像图 3.12 所画的，现在的链是有一定厚度的，“带肉的”。)但由于高聚物形态千变万化的相异性，结果证明在三维空间(或更高维空间)内填充问题并不存在什么真正的困难。Flory（1975）以他特有的洞察力对这个情况进行了描述，他写道：

> “尽管高分子链的密堆积仿佛是一件很麻烦的工作，但对它进行彻底地分析引导出一个确定的结论：巨分子链的结构显示出充分的柔软性，使它们能在遇到阻碍时可以不违背或不偏离固有的倾向。简单一点说，我们设想分子链的位形数目充分大从而保证有大量的排列组合形态；这样系统作为整体都满足位置空间内相互排斥的条件。况且堆积链分子的工作并不因为让链部分有序或者将它们隔断而变得容易一些。从热力学统计物理的意义上看，除了完全放弃无序以外，任何有利于形成晶态相的有序状态都不带来好处。”

摘录中最后二句话的应用范围要比非晶态高聚物具有更广泛的普遍性；它们正确地暗示多相性模型(微晶)是不适用于非晶态固体的。非晶态固体结构的正确模型应该是均匀模型：即无规密堆积模型、连续无规网络模型和无规线团模型。还要注意分子链在大块玻璃中具有遵循它们“内结构倾向”的本领。这涉及到宁可用无规行走而不用自迴避行走来描述玻璃中无规线团统计性的事实。这一点 Flory 早在 1949 年就作出了预言，但由于用实验的方法从玻璃中测定结构数据这个众所周知的困难，直到最近才被证实。

一个在方形点阵上约有 250 步(或链段)的二维自迴避行走展示在图 3.16 上。图上用圆圈标记出了三个位置，它们是由于自迴避效应而阻止链段间发生相交的位置。虽然这些链段在**空间上彼此很接近**，但**按键的顺序看**它们是隔得很远的，它们是因为弯弯曲曲的链又偶然地回到以前位置的近傍而造成的。为此有时把这类

自迴避相交效应称为"长程相互作用"，这种叫法容易使人误解. 从物理上看它们显然是来源于**相互不能穿透的原子间的短程重叠排斥作用**. 总之，其作用通常是偏向于使链段向外扩张，造成分子链的溶胀. 无规线团位形链的溶胀主要适用于悬浮在良溶剂(下面给出定义)中的单个高分子链，它们的大小要比从简单无规行走模型(不考虑自迴避)求出的尺寸长. 线团扩张的现象常用下述名称来表示: **体斥效应**、**自排斥效应**、长程互作用效应和分子内干涉效应. 值得一提的是溶胀效应不适用于有机玻璃中的高分子无规线团，这个理由通过下面的推导就会很清楚，等到下一节将会使问题提得更明确.

在相应的渐近条件下 ($N\to\infty$) 可以最好地看到自迴避无规行走的尺寸相对于无约束无规行走是扩张的，其中末端长度 R 的

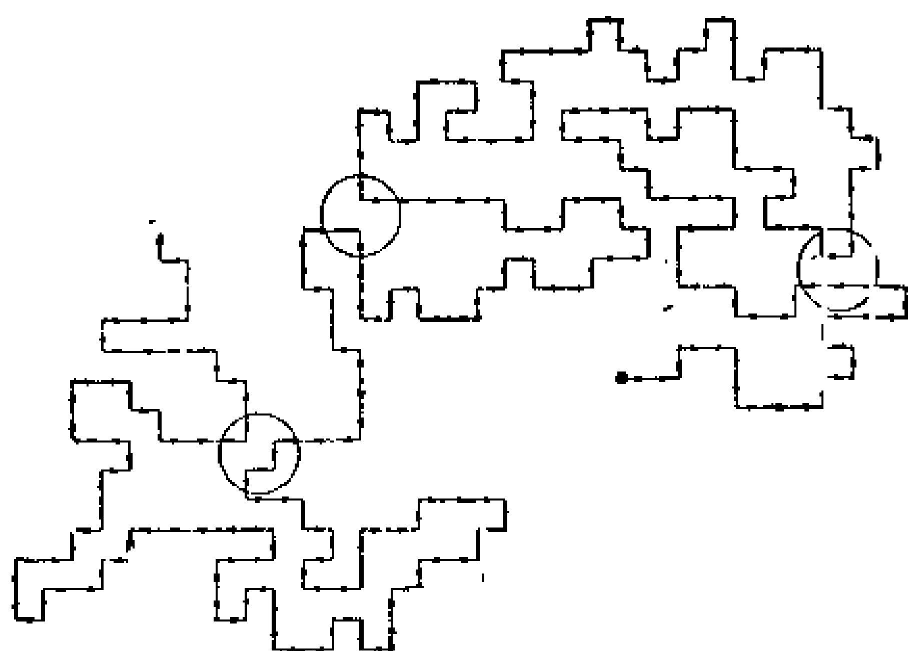


图 3.16 一个在方形点阵上约有 250 步的二维自迴避行走. 当行走遇到自身发生偏转的三处位置用圆圈标出.

均方根位形平均值与其轮廓长度的依赖关系是:

$$R_{rms}\ (\text{无规行走}) = \text{常数} \cdot N^{1/2}, \qquad (3.11)$$

$$R_{rms}\ (\text{自迴避行走}) = \text{常数} \cdot N^{\nu}, \qquad (3.12)$$

(3.11) 式是重申了 (3.2) 式，但 (3.12) 式却是对应于自迴避行走的表达式. 与 (3.11) 式不同，(3.12) 式是以大量经验事实为基础的. 自迴避行走的数学问题是非常困难的. 对它求不出类似于无规行走在 $N \to \infty$ 下的渐近高斯公式 (3.4) 那样的解析解. 然而对 (3.12) 式的推导，虽然是近似的，但却使人得到很大的启发.

在所有实际的空间维数中 ($d = 1, 2, 3$)，根据 (3.12) 式中指数 ν 都要比无规行走中的指数 1/2 大这个事实(无规行走中的指数对所有空间维数都是一样的)，可以看到典型的自迴避行走相对于典型的无规行走的溶胀大小. 我们已经知道，当 $d = 1$ 时 $\nu = 1$；当 $d = 3$ 时计算机计算表明 ν 非常接近于 0.6 (Domb, 1963; Domb 等, 1965)；所以

$$R_{rms}(3\text{ 维 SAW}) = \text{常数} \cdot N^{3/5}, \qquad (3.13)$$

(3.13) 式所表示的无规线团半径 R_{rms} 与分子重量 N 之间的关系确确实实已被处于溶液中的高分子实验所证实. 分子间具有各种不同类型的相互作用，在良溶剂中存在着高分子链段(从能量上讲)倾向于与溶剂分子结伴而不是与自身的其他链段结伴的关系. 由于自排斥效应或体斥效应仍然起着影响，所以自迴避行走对于稀溶液中的单个高分子在良溶剂条件下的无规线团位形提供了很好的模型..

(3.13) 式是 Flory 第一个在 1949 年提出的，式中的分数指数多少有点使人感到意外. Flory 的推导方法是近似的和唯象的. 由于它不够严格(或错误)因而时常受到非难. 然而它的结论，特别是那个出人意外的指数却是正确的. 这个结果得到了计算机对自迴避行走计算数值的决定性支持，同时还获得高分子溶液中子散射和激光散射实验的支持. 这些有说服力的证据证实了一个基本的体斥效应的物理图象，它包含在 Flory 得到 (3.13) 式的直观论断中.

Fisher 在 1969 年把 Flory 的推导改成清楚的平均场形式，

Fisher 还推广统计力学的分析从而指出指数 ν 与空间维数的关系. 在 d 维空间中,即 $d=1, 2, 3$ 或者 4 时,给出了一个既简单又漂亮的 $\nu(d)$ 公式:

$$\nu=\frac{3}{d+2}. \tag{3.14}$$

随着维数的增加,自迴避行走限制的影响逐步减小的论点可以用 (3.14) 式简练地表达. 当 $d=1$ 时, $\nu=1$; 可能是对应于最剧烈的影响. 对于 $d=2$, $\nu=3/4$, 这与二维自迴避行走的计算机实验相符合. 当 $d=3$ 时, 对溶液中真实高分子链适用的关系式又一次得到 (3.13) 式. 当 $d=4$ 时, 指数 ν 的值正是无规行走下的指数值 1/2. 对于所有更高的维数, 这个结果都是适用的.

可以把自迴避行走和无限制的无规行走在高维空间内的会合解释为在高维空间内自迴避带来的限制几乎不起限制了! 从图 3.13 的布朗踪迹中可以清楚地看出二维无规行走时彼此间有很多机会相交. 因此二维自迴避行走相对于二维无规行走有较大的扩张. 在三维空间无规行走自相交的现象要少一些, 但仍然有一定次数会反复出现. 在三维时由体斥效应引起的自迴避行走的扩张(相对于三维无规行走)也是适用的, 当然没有二维那样大. 到了 $d\geqslant 4$ 时, 布朗运动无规行走的自相交概率趋近于零, 所以自迴避行走和无限制行走之间的差别完全消失. 这是一个**边缘维数** (marginal dimentionality) d^* 的例子,边缘维数 d^* 标志着从复杂的行为 ($d<d^*$) 向简单的和理论上容易处理的行为转变 ($d\geqslant d^*$). 对于自迴避行走问题 $d^*=4$. 同时 ν 也是一个与维数有关的**临界指数**的例子. 这两个概念在相变理论中都是很重要的, 我们将在第四章逾渗理论中再遇见它们.

Flory-Fisher 对 (3.12)—(3.14) 式的推导如下,第一步用末端长度 R 作为唯一的描述位形的变量定出具有 N 个链段的链在溶液中的配分函数为

$$Z(R) = \mathrm{RDF}(R)\cdot\langle \exp(-U/kT)\rangle_R, \qquad (3.15)$$

式中第一项是径向分布函数 RDF(R) 中的态(组合)密度,这项组合数是按已知的无规行走结果取的.在三维空间它是 $4\pi R^2P(R)$. $P(R)$ 由方程式 (3.4)—(3.6) 给出. 由于我们对 d 维空间感兴趣,所以我们用 (3.8)—(3.10) 式的广义高斯函数代替 $P(R)$,同时用 S_dR^{d-1} 代替 $4\pi R^2$. S_d 表示半径为 1 的 d 维球的表面积,它们分别是 $S_1=2$, $S_2=2\pi$, $S_3=4\pi$, $S_4=2\pi^2$ 等. 将 (3.2), (3.8), (3.9) 和 (3.10) 式联合得到 d 维无规行走问题下的组合态密度函数 $\mathrm{RDF}_d(R)$:

$$\mathrm{RDF}_d(R) = C_dR^{d-1}\exp(-dR^2/2Nb^2), \qquad (3.16)$$

其中聚合度N作为参数引入. 将 $\mathrm{RDF}_d(R)$ 函数对 R 作连续微分运算后,常数因子 C_d 将会除去. 为了完整起见,我们注意到它是 S_d 和 c_d (c_d 是 (3.8) 式中的无量纲归一化常数) 和 b^{-d} (b 是键长或步长)和 $N^{-d/2}$ 的乘积. 空间维数 d 出现在 (3.16) 式右边的两处指数上.

(3.15) 式第二项中的括号 $\langle\ \ \rangle_R$ 表示对所有末端长度R的组态平均.然而(3.15) 式右边第一项是描述具有无规行走位形的"理想链"或"高斯链"的系综平均,第二项通过链段-链段间的排斥能U引进了体斥作用.这个分子内部的排斥互作用引起一种驱动能,它倾向于支持较松散的、比紧密收缩线团要扩张一些的线团 (即R变大). 如果没有 (3.15) 式中的第二项,线团直径的大小通过分析将再一次得到无规行走的简单结果 $R\sim N^{1/2}$. 有了第二项后,我们希望得到自迴避行走的结果 $R\sim N^{\nu(d)}$, 其中 $\nu(d)$ 应满足 (3.14) 式.

现在再回到特别简单又很成功的 Flory-Fisher 猜想的简化假定上. 问题是如何处理以很不规则几何面貌出现的链段间的互作用. 答案是 Flory 把高聚物分子无规线团想象成一个**链段的连续云团**,换句话说,链段的空间分布是按照光滑的(高斯的)概率分布

函数分布在质心周围．图 3.14 上的 $P(R)$ 曲线集中体现了概率密度的缓慢变化．在这个“光滑密度模型”下，任一个给定的链段与其他任何链段相遇的机会是和这问题中该链段所在处的密度成正比．

云团模型最粗略的图象是把 N 个链段均匀地分布在半径为 R 的球体内(或者是 R 乘上某个量级为 1 的因子)．现在平滑函数在球内为一常数，在球外是零．在这个模型中，每一个链段考虑成为是相同的密度，若先不考虑数字因子，则密度值是 N/R^d (记住我们考虑的是 d 维空间)． 由于 N 个链段中每一个链段都以相同的概率受到排斥互作用，同时概率正比于 N/R^d，所以总排斥能是正比于 N^2/R^d．它等于：

$$U = EN^2/R^d, \tag{3.17}$$

E 表示一对链段间互作用强度的大小，其量纲是能量×体积．后者的引进是反映围绕着每个链段的排斥带．在排斥带内，链段通过排斥能量“感受”到其他链段的存在．严格地说，(3.17) 式中的 N^2 应该用 $N(N-1)/2$ 代替，其中 $N(N-1)$ 是可能有互作用的对数，而因子 1/2 是为了避免重复计算．但 1/2 与其他数字常数一起简单地归并在 E 中．当 $N \approx 10^4$ 时，$N(N-1)$ 与 N^2 的差别可以忽略不计．

将位形空间(即 R 空间)内态密度数的公式(3.16)和与位形有关的势能公式 (3.17) (即与 R 有关的)一起代入到 (3.15) 式中，得到链分配函数为

$$Z(R) = C_d R^{d-1} \exp(-dR^2/2Nb^2) \exp(-N^2E/R^d kT). \tag{3.18}$$

配分函数 Z 的最大值和自由能 $F = -kT \ln Z$ 的最小值对应于最可几位形，也就是对应于最佳 R 值． 注意到 (3.18) 式中第三项驱动能的作用是使 $Z(R)$ 极大时所对应的 R 值要大于没有这项时的值．当 $R \to \infty$ 时，排斥势能趋于极小，当然 R 值是有限的，它的上限终止于在可能位形空间中高斯函数的下降处，极大值的位

置是这两种效应互相折衷的结果.

将 $Z(R)$ 对 R 求导,再让它等于零；然后将方程进行整理得到

$$\frac{R^2}{Nb^2}=\frac{E}{kT}\frac{N^2}{R^d}+\frac{d-1}{d}. \tag{3.19}$$

现在简单的方法是用幂次律解 $R\sim N^\nu(\nu>1/2)$ 来试探一下. 如果猜想是正确的，则可推出 (3.19) 式的右边在 N 很大时会发散. 这种情况下,公式左边的常数项 $(d-1)/d$ 和与 N 有关的项相比可以略去,有

$$\frac{R^2}{Nb^2}=\frac{E}{kT}\frac{N^2}{R^d}, \tag{3.20}$$

从而得到

$$R=(b^2E/kT)^{1/(d+2)}\cdot N^{3/(d+2)}. \tag{3.21}$$

用 $d=1,2,3$ 来检验试探函数 (3.21) 式，证实了作为这次演算目的的公式 (3.12)—(3.14).

当 $d\geqslant 4$ 时，满足 (3.19) 式的解是 $R\sim N^{1/2}$. 在 $d\geqslant 4$ 时，(3.19) 式中的第二项是主要的,而与排斥能 E 有关的项不起作用，从而得到无规行走的结果. $d=4$ 是一个边界或者说是一个边缘维数;这时尽管无规行走指数 1/2 对它是适用的,但含 E 的项也仍然有贡献. 当然如果让 (3.19) 式中的 E 等于零，那么对于所有空间维数,我们都将得到 $R=((d-1)/d)^{1/2}\times bN^{1/2}$. 此结果对应于 (3.16) 式中高斯径向分布函数峰值的位置.

再重申一下 Flory-Fisher 获得成功的论述中的主要假设是很值得的，这就是把高分子线团模型看成是把**N 个链段的云团以恒定密度分布在半径为 R 的球体内**. 这是一个**平均场理论**的典型实例，其中杂乱无章的空间涨落被一个平滑缓变的由自洽场支配的环境所代替. 我们所考虑的实例在某种意义上是平均场中**最差的**，因为在线团内部真实的具有很大变化的密度值现在被极其平

滑的数值所取代；也就是在任何情况下都不发生一点变化的完全均匀的密度！

§3.9 为什么交叠线团会是"理想的"？

在上两节中作为描述高分子线团空间布局的数学模型引入了无规行走和自迴避行走模型。现在大致认为只有自迴避行走是适合于描述真实的分子链的，因为任一链段要从被其他链段已占据的空间中排斥掉，这一点总是正确的，同时在良溶剂中没有发生交叠的高分子线团结构正是用自迴避行走来描述的。这样3.7节最后一段的内容好象包含了表面上看来是荒谬的论断，它指出一种令人很感兴趣的情况，即非晶态固体中的大块高聚物，其正确模型是无规行走，而不是自迴避行走。这个观点很重要，但又令人难以捉摸，值得我们进行充分地说明。中子散射实验证实在大块玻璃中的高分子线团(图3.12)不像在稀溶液中那样发生溶胀，而且其线性尺度的定标关系是 $N^{1/2}$（式3.11)而不是 $N^{3/5}$（式3.13)。对此 Flory 早就作了预言，但"科学界理解这一点却是相当地慢"(摘自 de Gennes 1977)。

首先考虑公式(3.18)之前所作的讨论，一条悬浮于液体中的单个分子链，其中链段与溶剂分子间的相互作用在能量上要比链段与链段间或者溶剂与溶剂间的互作用有利。分子链内部互排斥的净作用结果形成了一个能量项，它随线团直径的增大而单调地减少(见3.17式)。体斥溶胀效应来源于这项能量；分子链可以利用扩张来降低它的自排斥能量。

现在考虑大块高聚物内无规线团链的情况，这时分子链与其他许多类似的链相互交叠和缠结，如图3.12所示。这里再次明显地出现链段与链段间的互排斥作用，但现在当分子链扩张而超过它的固有拓扑无序(无规行走)尺度时，由于到处都是链段，所以

分子链一无所获．由全部分子链产生的总链段密度在空间是均匀的，这样一来，一条给定的链发生扩张时无法避开链段与链段间的相互作用．如果分子链扩张，能发生的事只是分子链**内部自身链段间**(链内)的相互作用数减少，而与**其他分子链的链段间**(链间)的相互作用数增加．由于任何一个特殊高分子的形态都不能影响单位体积内链段的数目，因此分子链在这种构象下受到交叠排斥互作用的总数(链内＋链间)**不变**．相反在溶液中的单个线团在其自身互作用下会对总链段密度起支配作用，因为只有这个作用是影响密度的**主要原因**．在高聚物熔体或大块玻璃中的单个线团对此是不起什么作用的，因为分子链的形状无论怎样改变都不能改变链段-链段间发生接触的次数．

在平均场理论中，可以简单地把这个论据表示出来．每一个链段所感受到的排斥势是正比于平滑的密度值．在溶液中的单个线团，其密度剖面的峰值位于线团的中心，密度值随着离开中心距离增大而下降．势能梯度的指向沿径向向外，构成了一个向外的使线团溶胀的力；势能的作用最后被构形作用所平衡，构形作用随径向增大而减小，相当于构形熵．在熔体高聚物系统或者非晶稠密高聚物系统内，密度剖面是平坦的．排斥势也是平坦的，没有势能梯度作用在分子链上，因此分子链的构形分布与只凌无序性定出的分布之间没有什么差异．虽然在浓介质内的排斥势没有空间特色因而对**高分子形状不产生变形作用**，但它的**大小**却要比稀溶液中作用在高分子线团上(并使线团**变形**)的等效排斥势大得多．稀溶液中的链段密度(只考虑**自身**的)大致是大块高聚物相的1%，所以稀溶液中分子链自身的自排斥势也会按类似的因子下降，这个因子是以在稠密熔体或玻璃中由**全部**链产生的排斥势作为基准的．

这些考虑的结论是正确的，也已被实验所证实，它们归结为：在大块非晶态高聚物中不存在任何诱导因素促使无规线团分子链

的位形作超出已定大小(由无序性确定)的扩张. 在上一节中, 正是对溶液中单个线团所作的超过无规行走的扩张解释为是由自迴避**效应**或体斥**效应**所造成的. 怎么可能**体斥效应**到了大块玻璃中就"消失"了呢?

在溶液中作为这个**效应**基础的**基本原理**当然对玻璃态也应该是正确的. 从能量化费上看, 由于一个链段叠加在另一个链段上是完全不允许的, 因此一个链节将被另一个链节所占据的空间所排斥. 分子间顽强地抵制叠加的现象当然不会在玻璃态中消失. 但要记住只有单个线团处在溶液中的情况下, 链段与链段间的相斥规律实际上和**链内**不重叠是同义词, 也就是自迴避行为. 对于在玻璃态中的高聚物情况, **自迴避效应**与**其他排斥效应**相比可以不予考虑, 因为几乎所有的链段与链段间的无粘连接触都是在不同的分子链之间发生(几乎不存在不相互交叉). 现在分子链之间的迴避应提到议事日程上来了,由于分子链是到处分布的,所以不存在类似于溶液中高分子线团向外偏离的这种方向性选择. 因此在溶液的情况下, 作为体斥效应而发生的溶胀并不在大块高聚物中出现. 尽管如此, 原子不能重叠的体斥原理在非晶态固体中仍然保持着无可讳言的效力. 这对讨论的问题不产生矛盾和佯谬.

基于这些理由, 对于高聚物有机玻璃的无规线团结构在描述它的特征长度和统计分布方面,作为正确的数学模型是无规飞行,**而不是**自迴避. 从现在来看应该是"显而易见"的. 在非晶态凝聚相,分子链内部的干涉被分子链间的干涉所补偿而简单地抵消了. 所谓抵消的意义是指**最后的**结果是分子链又重新恢复到"理想"无规飞行位形的**统计**性质.

另外还有一个有趣的情况. 此时与凝聚态不同的无序态要比相应的"气态"(稀溶液)**简单**. 无规行走比自迴避无规行走简单,因为前者代表"自由的"或无约束的概率, 而后者清楚地代表有约束的情况. 若按图 1.6 所阐述的通常的观点来看,那么现在气态/玻

璃态结构和有约束/无约束概率之间的关系正好是反的。一个由质点形成的气体状态集中体现了无约束概率，而具有确定短程序的无规密堆积和连续无规网络的玻璃态是有约束概率的例证。部分原因是由于无规行走理论发展得要比自迴避行走早，另一部分原因是由于无规行走是代表简单的无约束概率情况，所以高聚物文献中通常习惯于把无规飞行位形称为"自由的"或"无扰动的"或"理想的"。我们把柔性高分子链的气态/玻璃态作一比较，处于**凝聚相**的分子链是相互交叠、相互咬合缠结的，但它们的位形却是"自由"的。有趣的是正是在这个意义上，我们说玻璃态中的分子链是"理想"的。

§3.10 标度指数和分形维数

关系式 $R \sim N^{1/2}$ 或 $R \sim N^{\nu}$ 中的指数 1/2 或 ν 都是**标度指数**的实例。高分子物理中的渐近表达式 $N \to \infty$ 是和相变理论或临界现象理论中出现类似的幂次律具有相似性。在相变理论中，幂次律在 $\varepsilon \to 0$ 的极限下适用于相变温度 T_0 附近，其中 ε 是一个等于 $(T - T_0)/T_0$ 的小参量。在高分子的情况下，类似的参量是 $1/N$，也就是说 N^{-1} 对应于 ε。标度指数在临界现象中称为临界指数，并广泛地用来描述相变点附近的临界行为，特别是各种物理性质的发散性。这一类指数在下一章中还要作进一步的讨论。

所有标度指数中最简单也是大家最熟悉的无非是**欧几里德维数 d**。如果取一个规则的 d 维物体并保持它的形状（也就是它的内在比例），然后把它的线性尺度放大 L 倍，则物体的**容量**（广义体积）就会增大 L^d 倍。这个体积-长度的标度关系大概是一个与直观的维数概念密切相关的数学表达式，同时它还能毫不费力地为把维数推广到三维以上提供一个直截了当的基础。

到目前为止在讨论有机玻璃时存在着两类截然不同的维数概

念：一类是组成玻璃结构单元共价图形的拓扑维数，例如对于一个长链状的高聚物分子，其**网络维数**为 1；另一类是总是存在的欧几里德维数，也就是固体的三维物理空间，而拓扑维数为 1 的高分子链共价图形状嵌入在此三维空间中. 现在我们要引入第三类维数，这种维数适合于描述高分子链位形的**随机-几何特性**. 与欧几里德维数和拓扑维数不同，这个新的维数可以具有非整数值！

新维数是**类似**的维数定义的推广. 让我们举一个二维的具体例子. 假定取一个矩形将它分割成相同的 16 个小矩形，每一个都与原来的矩形相似(有相同形状). 各个新矩形都是原来矩形按比例缩小的翻版，只是每个边长都按相同的比例进行了缩小，相似比率为 $r = 1/4 = 16^{-1/2}$. 更一般地说，如果原来矩形能划分成N个与它相似的相等矩形，则相似比率为 $r(N) = N^{-1/2}$. 同理在三维空间中，如果将一个长方体划分为N个与整体相似的相等长方体，则其相似比率为 $r(N) = N^{-1/3}$. 在 d 维空间就有

$$r(N) = N^{-1/d}, \tag{3.22}$$

标度比率 r 是作为把原物体划分成N个相似的相等部分的特征，确定标度比率 r 的(3.22)式提供了对维数 d 的相似性或者标度方法. 对于一些规则形状，例如矩形和长方体，从方程(3.22)重新得到嵌入空间的欧几里德维数 d. 但对于一些非常不规则的**随机形状**，(3.22)式就会得出一个**不同的**维数，这个维数提供了非常有价值的**不规则本身的测度**. 这个维数在数学上称为 Hausdorff-Besicovitch 维数，这是在上述两位数学家处理一批未研究过的“病态”几何集合后发展起来的一个抽象概念，在原有的“经典”数学中没有碰到过这些集合. 我们将把它叫做**分形维数**，这个名称是 Mandelbrot 在他所著的书中创造的(1977). 在 Mandelbrot 的书中有许多漂亮的插图，同时举出了有说服力的实例来把这个概念应用到自然现象中去. 在本章中讨论过的两个对无规行走几何形态认识的例子是他指出的，它们是：布朗运动和高聚物结构.

在3.7节中已经指出，图3.13所示的布朗踪迹是皮兰每隔30s记录下的粒子轨迹，它是实际运动在平面上的投影。下面引用皮兰自己对这个图形的讨论：

……这种形式的图形……其中大量的位移是按任意尺度描绘的，只能对实际轨道的极其不连续特性给出很不充分的概念。如果把时间间隔缩短100倍，再来标记粒子的位置，那末原来的每一小段将被一条多边形曲线所代替，相对来说这条多边形曲线正好与整体曲线一样复杂，并可依此类推。

这里我们对**自相似性**有了一个多么好的例子：当我们更精细地去分辨探讨原来“图形”中一段看起来是毫无特色的直线段时，就发现了一个复杂的空间精细结构；它是一个原始图形的微型复本。原来的一小段“直线”变成了一条弯弯曲曲的折线，而且每一小段都弯曲得与原来曲线形状一模一样。

当然对于无规行走几何形态，初始的大多边形与最后的小多边形（它是用大多边形中的一条边构造的）之间在“形状上的相似性”是按统计意义上说的。假若现在我们要对这个问题从统计性的几何角度去求它的相似性概率 $r(N)$。缩小了标尺的N步行走，其末端长度等于大尺度行走的一个步长，我们令这个步长等于1。然后需求出小尺度行走下所对应的步长 b。利用N步无规行走的知识，末端长度均方根值与步长 b 的关系为 $bN^{1/2}$；再令它等于1，得到 b 等于 $N^{-1/2}$，因此 $r(N)$ 为 $N^{-1/2}$。把这个结果与(3.22)式作一比较，立即表明无规行走布朗踪迹(如图3.13所示)的分形维数是2。

布朗踪迹的拓扑维数为1，因为踪迹显然只是一条线。分形维数为2反映这条曲线具有极大的不规则性。为了理解2维特性所引起的不规则性，注意布朗踪迹是“填充在平面上”的曲线。它完全填充在平面上的一个有限范围内，这意味着曲线可以任意趋近该范围内的任一点上。如果在图3.13所记录下的一个步长之间插入100个中间步长，然后又在新的更复杂的步行上(轮廓长度也更长)重复上述过程。连续不断地进行这个过程，不管用多么好

的钢笔来描绘这条曲线，很快画出的曲线成为不间断的斑点。

虽然像图 3.13 那种杂乱无章的曲线是与物理学家们所熟悉的光滑曲线完全不同。光滑曲线的拓扑维数与分形维数都是 1，它们当然**不能**看成为是病态的或者**不自然的**，记住图 3.13 是实验观测的记录！正如 Mandelbrot 所说，布朗踪迹是"大自然本身画出的"一条曲线。分形维数比拓扑维数超过 1 是一个数学定义，它是曲线**杂乱无章**的测度。换句话说，它很好地描述确定了曲线的不规则程度，或复杂的程度，或回旋的程度，或弯曲的程度。

布朗运动如此好地集中体现了自相似的概念，而自相似性是与相变理论中有决定意义的**标度不变性**密切相关。不管我们对结构作怎样的"放大与缩小"，结构"看上去仍然是相同的"。当然这种标度变换过程终究是有限的，它的下边界到原子尺度（尽管"依此类推"这句有争议的话是引自皮兰的著作），上边界到宏观实物；但标度变换的范围还是有好几个量级。在相变理论中再构过程是按另一个方向进入的。当相变趋近相变点时，相关长度由原子尺度增长到宏观尺度；好像注视着的摄影机正向后退却，因而标尺也相应增大。**重正化群**的技巧就是用数学形式来表达标度不变性观念。第四章将讨论与逾渗理论和溶液⟷凝胶转变有关的重正化群，第五章将讨论与电子定域的标度理论有关的重正化群。

现在我们知道能用无规行走几何形态来表示有机玻璃中高分子链的位形特征，由此可以推知类似这种**共存维数的三重特性是分别适用于高聚物非晶固体的不同侧面**：

1. **网络维数**为 1 是对应于单个链形分子共价主干的拓扑维数；

2. **分形维数**为 2 是对应于形状的卷绕和不规则性，这个形状是固体中互相缠结的无规线团所沿用的；

3. 一块在实空间内的玻璃，它的**欧几里德维数**为 3，而较低维数的图象都嵌在这个空间中，

作为一个多重维数(实在的)的例子，非晶态高聚物要比布朗运动更好．布朗踪迹终究是瞬态的．相反，高聚物玻璃中的分子链位形无论从哪方面来看都是永久性的结构．（虽然非晶态固体是亚稳态，正如第一章所述．）

处于玻璃态的高分子，它的分形维数是 2，但在本章开始时已指出形状复杂性的量度可以取**非整数值**．事实上这个情况正是稀溶液中的高分子．按照前面给出的自相似性的论证，用 N^{ν} 代替 $N^{1/2}$ 就可证明．此外我们将利用另一种方法，只要我们接受这样一种解释，即链段的数目可以量度容积、或体积、或整体链，同时均方根长度 R_{rms} 是高分子线团线性大小的量度；那么这种方法更简单．对于一条满足自迴避行走位形的链，将关系式 $R_{rms}\sim N^{\nu}$ 作一反运算，然后把 $N\sim R_{rms}^{1/\nu}$ 的结果与通常的体积-长度定标关系 $V\sim L^{f}$ 作一比较． 在后面这个关系式中我们用 f 而不用 d 是因为这个过程是求链形状的分形维数，而不是求链嵌入空间的欧几里德维数．这时分形维数是 $1/\nu$，由于三维空间中自迴避行走指数 $\nu=3/5$，立即推知对于溶液中的高分子 $f=5/3$．情况不出所料，分形维数 f 确实是一个分数．有意思的是链的形状介于线与平面之间．注意在溶液中链的分形维数 $\left(1\frac{2}{3}\right)$ 要比在玻璃中链的分形维数 (2) 小． 这个结果是合理的，它反映出一个事实：有限制的自迴避行走要比无限制的无规行走驯服，它在形状上的不规则性要小一些．允许维数向非整数值延拓表明可把维数看成为一个**连续**变量，这个解析观点已被临界现象理论广泛接受，同时下章讨论逾渗时也将引入．

参 考 文 献

Benoit, H., D. Decker, J. S. Higgins, C. Picot, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink,

and R. Ober, 1973, *Nature (Physical Sciences)* **245**, 13.

Chandrasekhar, S., 1943, *Rev Mod. Phys.* **15**, 1.

de Gennes, P. G., 1977, *Riv. Nuovo Cimento* **7**, 363.

DeNeufville, J. P., S. C. Moss, and S. R. Ovshinsky, 1974, *J. Non-Crystalline Solids* **13**, 191.

Domb, C., 1963, *J. Chem. Phys.* **38**, 2957.

Domb, C., J. Gillis, and G. Wilmers, 1965, *Proc. Phys. Soc. (London)* **85**, 625.

Einstein, A., 1905, *Ann. Phys.* **17**, 549.

Finkman, E., A. P. DeFonzo, and J. Tauc, 1974, in *Proceedings of the Twelfth International Conference on the Physics of Semiconductors,* edited by M. H. Pilkuhn, Teubner, Stuttgart, p. 1022.

Fischer, E. W., G. Leiser, and K. Ibel, 1975, *Polymer Letters* **13**, 39.

Fisher, M. E., 1969, *J. Phys. Soc. Japan* **26**, supplement, p. 44.

Flory, P. J., 1949, *J. Chem. Phys.* **17**, 303.

Flory, P. J., 1953, *Principles of Polymer Chemistry,* Cornell University Press, Ithaca.

Flory, P. J., 1975, *Science* **188**, 1268.

Haward, R. N., 1973, in *The Physics of Glassy Polymers,* edited by R. N. Haward, Wiley, New York, p. 1.

Kastner, M., D. Adler, and H. Fritzsche, 1976, *Phys. Rev. Letters* **37**, 1504.

Kirste, R. G., W. A. Kruse, and K. Ibel, 1975, *Polymer* **16**, 120.

Mandelbrot, B. B., 1977, *Fractals: Form, Chance, and Dimension,* Freeman, San Francisco.

Mott, N. F., 1969, *Phil. Mag.* **19**, 835.

Nemanich, R. J., G. A. N. Connell, T. M. Hayes, and R. A. Street, 1978, *Phys. Rev. B* **18**, 6900.

Pearson, K., 1905, *Nature* **77**, 294.

Perrin, J., 1916, *Atoms,* English translation by D. L. Hammick, Constable and Company, London.

Slade, M. L., and R. Zallen, 1979, *Solid State Commun.* **30**, 357.

Solin, S. A., and G. N. Papatheodorou, 1977, *Phys Rev. B* **15**, 2084.

Takahashi, T., and Y. Harada, 1980, *Solid State Commun.* **35**, 191.

Wright, A. C., and A. J. Leadbetter, 1976, *Phys. Chem. Glasses* **17**, 122.

Yamakawa, H., 1971, *Modern Theory of Polymer Solutions,* Harper and Row, New York.

Zachariasen, W. H., 1932, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841.

Zallen, R., 1974, in *Proceedings of the Twelfth International Conference on the Physics of Semiconductors,* edited by M. H. Pilkuhn, Teubner, Stuttgart, p. 621.

第四章 逾渗模型

§4.1 引 言

处理强无序和具有随机几何结构的系统的理论方法甚少，其中最好的方法之一是逾渗理论，它是本章的主题．逾渗模型引人入胜，一方面在于其数学上像玩游戏般的迷人，另一方面则是它为描述空间随机过程提供了一个明确、清晰、直观而又令人满意的模型．逾渗理论还有重要的实际意义，它可应用于广泛的(其范围还在不断扩大)物理现象（读者应先浏览一下表 4.1 以了解其应用范围，它已越出了物理学的领域)．非晶态固体是逾渗理论的概念的一个富有成果的应用领域，它提供了一个具有丰富的无规结构的自然对象．在这里，拓扑无序起着至关重要的作用．

逾渗理论处理的是无序系统中由于**相互联结程度**的变化所引起的效应． 从凝聚态物理学家(主要是他们一直把这种数学方法用于自己的研究工作)的观点看来，逾渗模型最富有魅力的一个方面是存在尖锐的相变，于此突然出现**长程**联结性，这是随着联结程度，或某种密度、占据数、浓度的增加而突然发生的．正是这种**逾渗转变**，使得逾渗成为描述多种不同现象的一个自然模型．逾渗转变也为研究一般的二级相变提供了一个美妙的原型．它是一种极好的教学模型，可借以阐明相变和临界现象的一些最重要的物理概念，其中许多概念对非晶态固体是十分有用的．

玻璃化转变和安德森转变是逾渗概念应用于非晶固态物理的两个最突出的例子，前者针对原子的运动，后者涉及电子的运动，这些将在下一章中讨论． 逾渗理论的另一个对电子输运的应用

(“变程跳跃”)亦将在下一章讨论。本章将介绍一些阐明逾渗模型的例子，其中之一是关于溶胶-凝胶转变(见图 4.11)，它是一种特殊类型的玻璃化转变。读者若想对逾渗转变有一概略了解，可先看一下图 4.4 和图 4.5。

§ 4.2 例子：被破坏的网络

作为介绍逾渗过程并说明**逾渗阈值**概念的例子，考虑图 4.1 所示的假想实验。图中相互联结的正方形点阵网络代表通讯网络，一个疯汉手拿剪刀，边走边**无规地**剪断某些联线(显然不是实际情景，只是为了我们的目的而假想的)。疯汉的目的是为了破坏两个

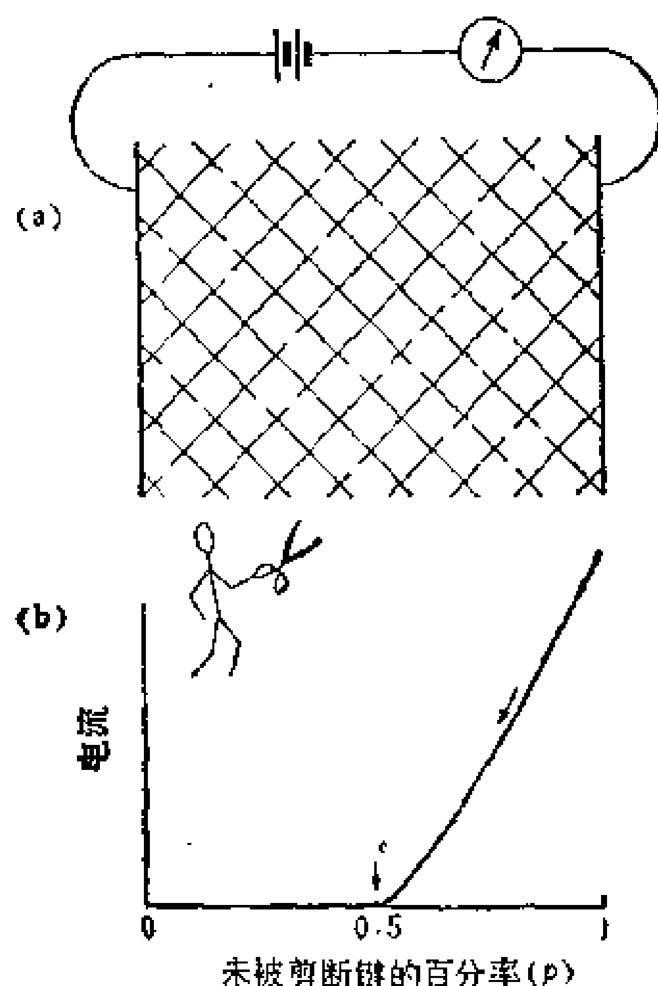


图 4.1 逾渗之一例：被无规剪断的网络。图中 p 代表未被剪断的键的百分率。

分开的通讯中心或指挥台站（在图 4.1 中由网络两边的粗黑线代表）之间的电讯联络。现在要问：必须剪断多大百分数的联线或联键，才能终断两指挥台站之间的通讯？

逾渗理论可以给上述问题以确定的回答。实际上，这个问题说明了逾渗模型的中心内容，即：存在一个尖锐的转变，在转变点系统的**长程联结性**突然消失（或者从另一方面来看是突然出现）。这一基本转变是当系统的成分或某种广义的密度变化达到一定值（称为逾渗阈值）时突然发生的。在逾渗阈值处，许多重要的性质将以"行或者不行"的方式发生性质上的突变。对于上述例子，究竟两通讯台站之间的电讯联络能否进行，其答案只能为是或否。

图 4.1 也可以用来描述比较简单的物理现象，例如，正方形点阵可以解释为代表电路网络，完好的键表示导体单元，两端的粗黑线代表电极。这时，逾渗阈值相应于电流开始导通或消失。若从完全联结的网络（所有键均为导电的）开始，然后无规地增加剪断的键的百分率，则电流将逐渐减小，如图 4.1 所示的从右端向左端的变化。图中右方第一个箭头的位置粗略相应于网络中有 21% 的键被剪断，79% 的键完好。这时，电流仍流过电极（电极外接一电源和一电流计），但低于初始的电流值。若令 p 表示剩余的未被剪断的键的百分数，则电流 $I(p)$ 随 p 减小而连续减小，直到达到一临界的键的浓度值 p_c 时，电流变为零。对小于 p_c 的 p 值，I 是零（不只是很小，而是零！）。当 $p < p_c$ 时，不存在从一个电极穿过网络到另一电极的导电键组成的联结通路。

图 4.1 的第二种解释是代表另一类电路问题，通常称为**无规电阻网络**。这类模型对于分析非晶态固体中各种不同的输运现象是有用的，以后还会一再谈到。还可以对图 4.1 作第三种解释，用以代表一类力学现象。设想把网络看成一个二维构件（例如纱窗）。当 $p = 1$ 时，该构件是有最大的力学强度。随着某些键被剪断，即 p 减小，构件的强度将减低，直到达到 p_c 时，构件完全散成

一堆碎的片段。

存在一个极端尖锐的逾渗阈值，即一确定的 p_c，当 p 减小到 p_c 值时，两个通讯台站的电讯联络中断，或者无规电阻网络断路，或纱窗结构散架等等。这里涉及到一个暗中已作了的假定，现在来说明一下。当我们说图 4.1 中的网络应理解为"很大"时，定量的是指所感兴趣的尺度，例如两电讯台站之间的距离 L 远大于正方形点阵的单位键长 a，即$(L/a) \gg 1$。仅当$(L/a) \to \infty$，亦即系统是无穷大这一极限情况下，联结性阈值数学上才可能是确定的。对于有限大的系统，若重复作类似于图 4.1 的实验，所观测到的阈值将是一个展宽了的，包围 p_c 的数值的区间（显然，对于很小的系统，假想的那位无规剪断电线的疯汉运气好坏差别就很大，他取得成功所相应的 p 值即可能远比 p_c 高，也可能远比 p_c 低）。以后，我们总是假定所讨论的系统极大，以至对于所感兴趣的情形，极限 $(L/a) \to \infty$（"热力学极限"）将提供一个很好的近似。顺便说一下，a 的典型值为原子尺度，而 L 则为宏观尺度。

现在回到本节一开始所提出的与图 4.1 有关的问题（"必须剪断多大百分数的键……？"）。根据逾渗理论，答案为 $p_c = 0.5$。现在已经知道，"正方形点阵键逾渗现象的阈值"为 1/2。这是少数几个可以严格求得 p_c 值的例子之一。还有另外几个二维点阵的逾渗问题的阈值也已严格解出。但对任何三维或更高维点阵的逾渗过程，至今尚无严格解。对一维情形，立即注意到 $p_c = 1$；断键的任何非零百分数都将把网络分成有限的部分，从而破坏了长程联结性。$d = 1$ 时无法像 $d \geq 2$ 那样"绕过"障碍，因此不能容许有任何障碍存在。实际上，一维不存在逾渗现象。

还可以注意到，上面在确定与图 4.1 有关的逾渗阈值时，我们用了**键逾渗**一词。一个点阵由点（顶点，键之间的交点）和键（边，联线，两点之间的成对的联结）组成。点阵上的逾渗过程有两种基本类型：键逾渗和座逾渗。两种情况都是从规则的、周期的点阵

出发(图 4.1),然后对每一个座或每一条键，无规地指定反映问题统计特征的**非几何性的**两态性质，从而把规则几何结构转变成随机几何结构的问题. 对于键逾渗过程,如上面所讨论的,每条键或者是**联结的**，或者是**不联结的**；联结的概率为 p，不联结的概率为 $1-p$. 我们也常用畅通或堵塞这些词来代替联结或不联结,这可使人联想起流体流动的形象(下节介绍). 实际上，当初正是为了描述流体流动的联结性阈值才采用了“逾渗”一词的. 应该指出,若假定系统是完全无序的,则表示每条键的概率 p 与其相邻的键的状态**无关**.

对于**座逾渗**,每条键都是联结的,但座具有结构的无规联结性特征：每一个座或者是联结的(畅通的)，或者是不联结的(堵塞的),相应的概率分别为 p 和 $1-p$. 我们仍假定，对于每一个座概率 p 不受其相邻点的状态的影响. 对于大多数可以用座逾渗过程模拟的现象，一个重要的方面是需要表达与浓度或密度的依赖关系. 为此，常把“畅通座”和“堵塞座”分别称为“[已]占座”和“空座”. 下文将采用这种名称.

对于键逾渗,相邻的联键是彼此联结的;同样,对于座逾渗,相邻的[已]占座也是彼此联结的. 这里“相邻”有直观的含意，即近邻(搞数学的读者想要更“严格”的定义,则可表达为：两条键是相邻的,倘若它们共有一个座;两个座是相邻的，倘若它们共有一条键). 一组联结的键或座称为一个**集团**. 由此,对座逾渗，若两个[已]占座可以通过由一系列最近邻的[已]占座连成的**路径**联结起来,则称这两个[已]占座属于同一集团. 同样,对键逾渗，若两条键可以通过至少一条由联键连成的路径联结起来，则称这两条联键属于同一集团.

§4.3 逾渗通路

用逾渗一词描述这类统计几何模型是1957年数学家 J. M. Hammersley 创造的，当时他考虑的是流体在一个由许多通道组成的网路中流动，而某些通道(无规地)被堵塞了. 图4.2画出了这一逾渗过程的草图，并附有一个理想化了的二维蜂房形的通道网

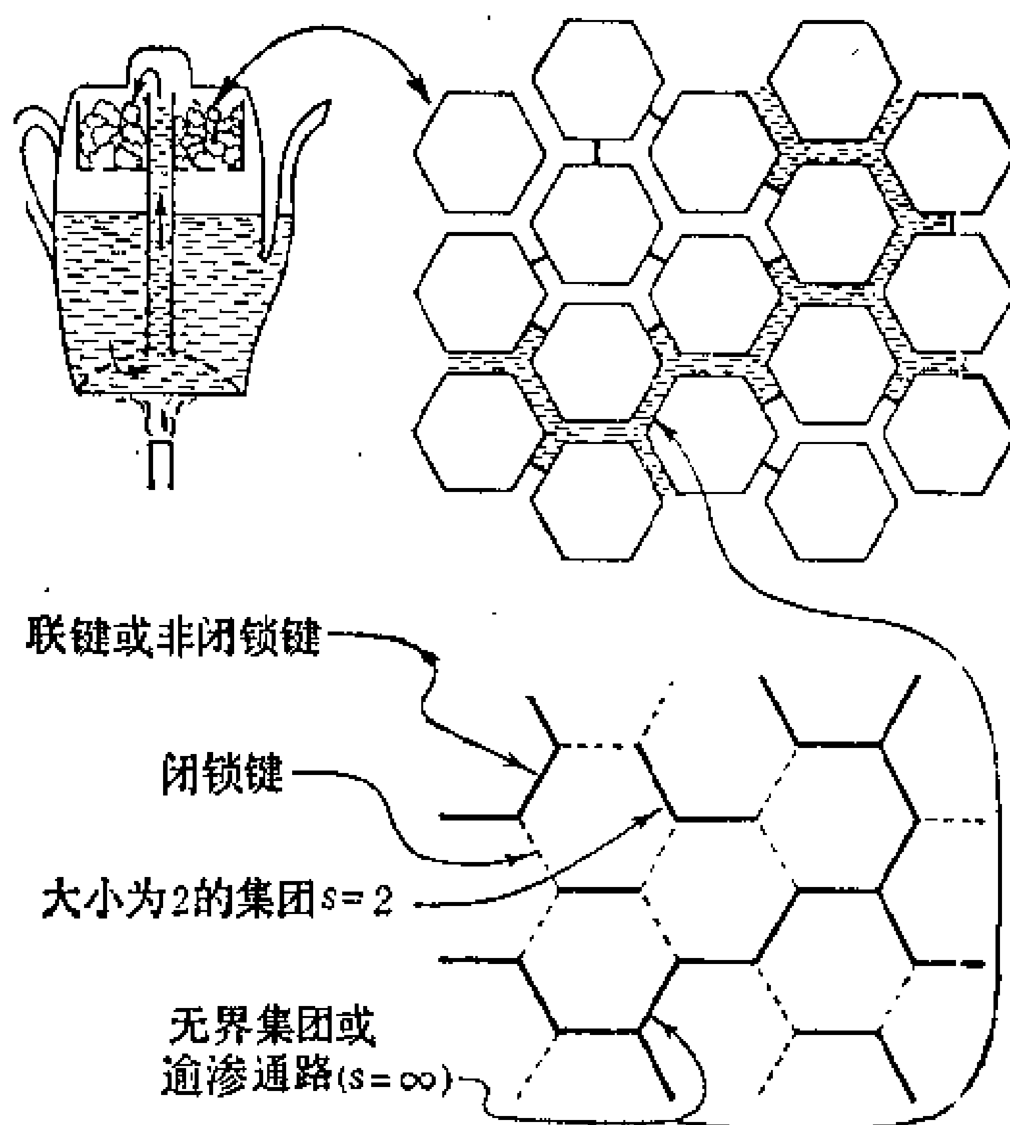


图4.2 流体通过多孔介质的逾渗是键逾渗过程，图中用一相互联结的通道网络(其中随机地有一些是不联结的)来模拟. 此例中畅通的通道起着图4.1中未被剪断的电线的作用. 图的下部所示的联结性图与上部的管道系统对应. 在管道系统中，液体出现在属于逾渗通路的那些管道中.

路，表示出流体如何迂迴曲折地通过六角形的“咖啡渣”．图的右下部显示了相应的网络图，粗线表示联键，并标出了几个集团．其中有一个集团已标明是一个可能的**逾渗通路**，它的含义下面将说明．因此，键逾渗过程可以看成是某种广义的“流体”流过一种“介质”，后者由许多相互连接的水管组成，其中有些水管的阀门被（无规地）关上了，如图 4.3(b)所示．这样一种“水管系统的类比”也可用于座逾渗，如图 4.3(a)所示，只是现在阀门是放在水管网路的接头处，而不是在管子中间．显然还可以考虑混合逾渗过程，这是指阀门既放在管子中间也放在接头处．这种逾渗称为座-键逾渗，是一种很有趣的例子，也是“常规”逾渗理论有用的推广．本章还会接触到另几种推广的逾渗过程，但大多是简单地一提而过．只有连续区逾渗将详细讨论，因为它对非晶态固体的应用特别重要．

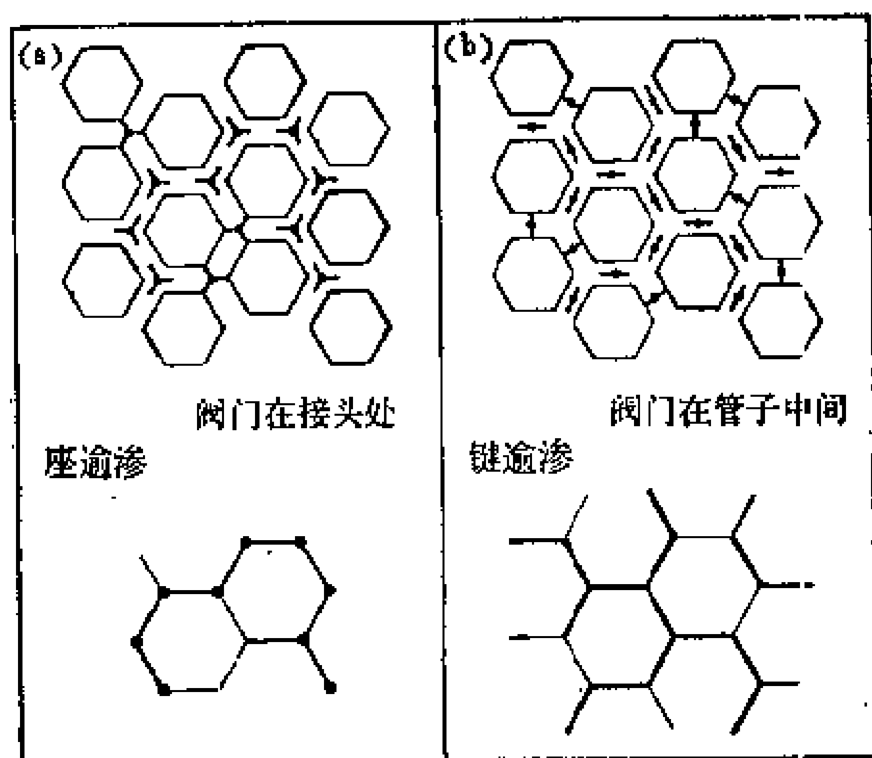


图 4.3　区别座逾渗与键逾渗的水管系统类比

逾渗现象最突出的特征是在逾渗阈值处系统的联结性发生突变．在 § 4.2 中我们结合图 4.1 介绍这个尖锐的转变时，说法与传统方法稍有不同．我们是从完全联结成一个整体的网络出发，以

无规的方式逐步"**稀释**"它，直到 p 降至 p_c 时网络开始倾向分成有限大小的一些片段．换句话说，从图 4.1(b)来看，我们是从右往左，从**增加稀释度**或**减少浓度**的方向进行．想像逾渗阈值更常用的方法是观察沿着相反方向进行的过程，即**增加浓度**，或从图 4.1(b)来看，即从左方到右方：从 $p=0$ 逐渐增大 p 值，通过 $p=p_c$ 最后到 $p=1$，其中 p 为任一条键是联键的概率．由于逾渗现象对上述两种"方向"并无偏爱，在这种意义下"方向"只不过是一种习惯，而两种考察问题的方法显然是等价的．不过，比较这两种趋于 p_c 的方式仍然是有意义的，借助于图 4.4 或类似的图很容易完成．

图 4.4 描绘了正方形点阵一部分区域上的座逾渗过程，三个图代表三种不同浓度下点阵同一区域内的情况：图 4.4(a)，4.4(b)，和 4.4(c)分别相应于[已]占座的百分率 p 为 0.25，0.50，和 0.75．图中[已]占座用黑点表示，近邻的[已]占座之间联以粗线，表示彼此是联结的，亦即属于同一联结集团．

图 4.4 的三个图可以看成是以 $\Delta p=0.25$ 为间隔，从 $p=0$ 到 $p=1$ 相继的五张图的中间三幅(头尾两幅未列出)．在(a)上面的一张是完全空的点阵，代表 $p=0$ 相应的低密度极限．(c)下边的一张代表高密度极限($p=1$)，这时每一个座均为[已]占座，所有的座连成一个占满全部点阵的大集团．与座逾渗的高密度极限对应的是逾渗中全部是联键的情形，即图 4.1 的讨论中的出发点．如果像上节那样来分析，则先从 $p=1$ 开始，逐渐稀释大集团(对键逾渗，无规地剪断某些键；对座逾渗，无规地去掉某些[已]占据座)，首先出现一些空洞，进而大集团逐渐变"瘦"，变得越来越"破破烂烂"的，直到最后破碎成有限大小的片段，完全破坏了长程联结性．现在，让我们换一种方式来看这一过程，即按照图 4.4 从上往下，从低密度极限向高密度极限的方向来考察．

对于 $p\ll 1$ 的低密度区，几乎所有的[已]占座都是孤立的，亦即单座集团．以 p 表示任选一座是[已]占座的概率．现在问：一

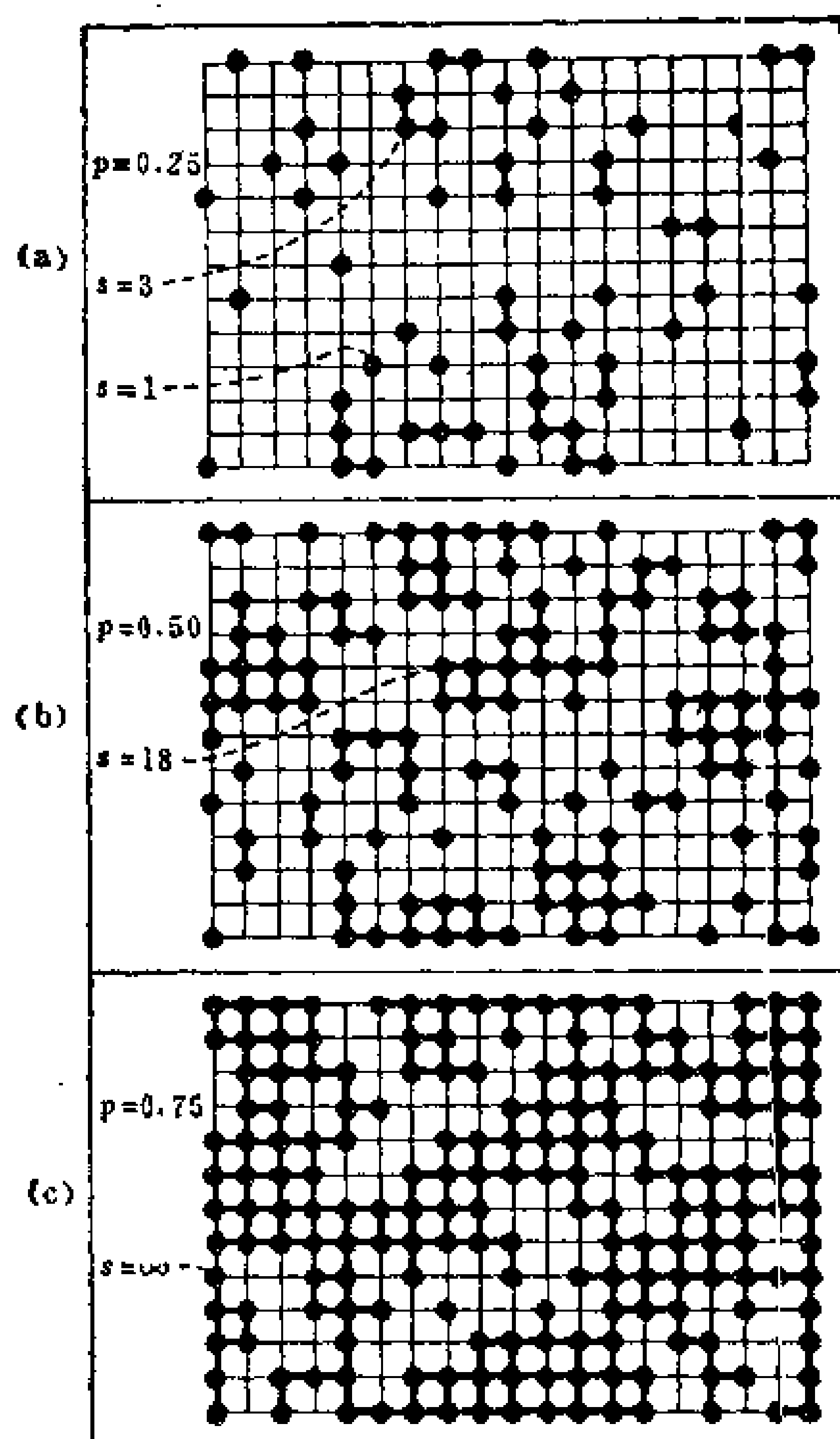


图 4.4 在正方形点阵上的座逾渗. 图中显示了三个不同 p 值([已]占座百分率)下的不同大小(s)的集团. 对 $p=0.75$, 出现无界集团.

个给定的[已]占座属于任一二座集团的概率是多大? 对于正方形点阵,每一点有四个近邻,在 $p \ll 1$ 的情况下,所求概率为 $4p$, 是可忽略的小量. 类似地,在小 p 极限下,对于正方形点阵一个给定的[已]占座属于任一个三座集团的概率为 $18p^2$, 这个值更小. 实际上在低密度时,找到大小为 s 的集团的概率量级为 p^s. 因此,在

$p \to 0$ 的低密度极限下，**集团大小的分布**在 $s=1$ 处尖锐成峰，并随 s 的增加而指数衰减。以后，s 将用来表示集团的大小。

集团大小的分布通常表示为一离散变量的函数 $n(s)$，其中 $s=1, 2, 3, 4, \cdots$，$n(s)$ 按点阵座归一化，即 $n(s)$ 定义成大小为 s 的集团数除以系统的总点阵座数(当然对很大的系统)。当远离 $p \approx 0$ 时，解析地确定 $n(s)$ 并不容易(对于正方形点阵上的座逾渗，上面已给出了在 $p \approx 0$ 时，对 $s=1, 2, 3$ 分别有 $n(s)=p$, $4p^2$, $18p^3$，这些值是保留到"p 的最低阶"的近似表达式，对于小于 0.1的 p 值是相当精确的，但仅当 $p \to 0$ 的极限下才是严格的)。然而，对于许多感兴趣的点阵，借助计算机模拟，可以在整个浓度区得到关于 $n(s)$的合理的结果。这里我们暂不讨论随 p 增加 $n(s)$ 行为的定量变化，而对在逾渗阈值处 $n(s)$的定性变化感兴趣。因此我们将讨论当 p 值从 $p \approx 0$ 增加时，会发生哪些定性的变化。

当 p 增加时，属于 $s \geqslant 2$ 的集团的[已]占据座的比例也增加，这是因为集团延伸的概率(发现近邻有[已]占据座)变大。因此，集团的平均大小(用 s_{av})也增大。注意到所有大小为 s 的集团所包含的[已]占座数正比于 $sn(s)$，于是集团的平均大小可表为

$$s_{av}=\frac{\sum_{s=1}^{\infty} s^2 n(s)}{\sum_{s=1}^{\infty} s n(s)}, \tag{4.1}$$

式中分母的求和值正比于[已]占座总数(实际上，由于 $n(s)$含有比例常数，它是系统总点阵座数的倒数，故分母的和式值等于 p)，分子是一个加权的和式，其中某一[已]占座的权重为该座所属之集团的大小。换句话说，若每任选一个[已]占座，记下它的 s 值，多次重复，得到一个 s 值的表，它的平均正是 s_{av}。

在小 p 极限下，s_{av} 为 1，表示在低密度下占优势的是单座集团。随着 p 的增加，s_{av} 也增加。图 4.4 说明正方形点阵上的座逾

渗过程，其中(a)代表 $p=0.25$ 时的典型位形(该图的制备借助了计算机的随机数发生器，后者类似掷镍币产生随机数序列)．当[已]占座比例达到25%时，按(4.1)式定义的集团平均大小为3.5，这时单座集团约为总[已]占座的三分之一，但较大集团的数目已明显增加．

当 p 增加到0.5时，其结果如图4.4(b)所示，它显示了从图4.4(a)的一种可能的演变，即(a)图空座中1/3被无规地占据．这时，集团进一步长大，有些集团连在一起形成相当大的集团．现在 s_{av} 的值已远大于20，而且 s_{av} 随 p 的增加急速增加．

尽管图4.4(b)所描述的情况与小浓度时的情况相差甚大，但若与(a)甚至与只有单座集团的低浓度极限相比，一个极关键的性质**并未改变**，即**所有集团的大小都是有限的**．在进一步检查这一陈述前，先注意看一下图4.4(c)，其浓度已增至 $p=0.75$ (即图4.4(b)剩下的空座再被无规地占据一半)．

在图4.4(c)中，我们观察到存在一个很大的集团，它扩张到整个样品，从顶端到底部，从左到右．对于有限大小的样品，这个扩张的集团称为**跨越集团**．当 $p=0.75$ 时，跨越集团随点阵样品的增长而增长，直到无穷大．这个无限扩张的或**无界的**集团称为**逾渗集团**或**逾渗通路**．注意，虽然逾渗集团是无限大的，即 $s\to\infty$，但它并非占据全部点阵(除非当 $p=1$ 的高密度极限时)，相反，它与一些有限大小的集团以及空座所形成的岛同时并存．

在图4.4(b)与图4.4(c)之间，即 $p=0.5$ 与 $p=0.75$ 之间，联结性已发生了临界性的变化．如果有一系列的画面，就像图4.4所示的，不过用非常大的点阵系统，而且每次密度的增量很小(就像按蒙特卡罗方法用计算机模拟逾渗过程)，我们会观察到在 $p=0.59$ 时，逾渗通路开始出现，0.59正是在正方形点阵上座逾渗的临界浓度 p_c．当浓度增加到逾渗阈值时，就出现无界的，跨越点阵的逾渗集团．它标志着在这一点，系统的联结性已足够高，形成了

无限扩张的联结网络。

上面是定义阈值的标准说法。显然，它与早先从考察无限的，完全联结的网络如何随系统联结程度的降低而解散和消失的做法(参见图 4.1)是等价的。图 4.1 所讨论的是键逾渗，而图 4.4 是座逾渗，不过，很容易看出这两种情形的许多量是类似的，如集团大小，逾渗通路，逾渗阈值 p_c 等等。

在 p_c 以上，存在逾渗通路；在 p_c 以下，不存在逾渗通路。从 $p=p_c$ 到 $p=1$，逾渗通路不断"丰满"，最后占满整个点阵。图

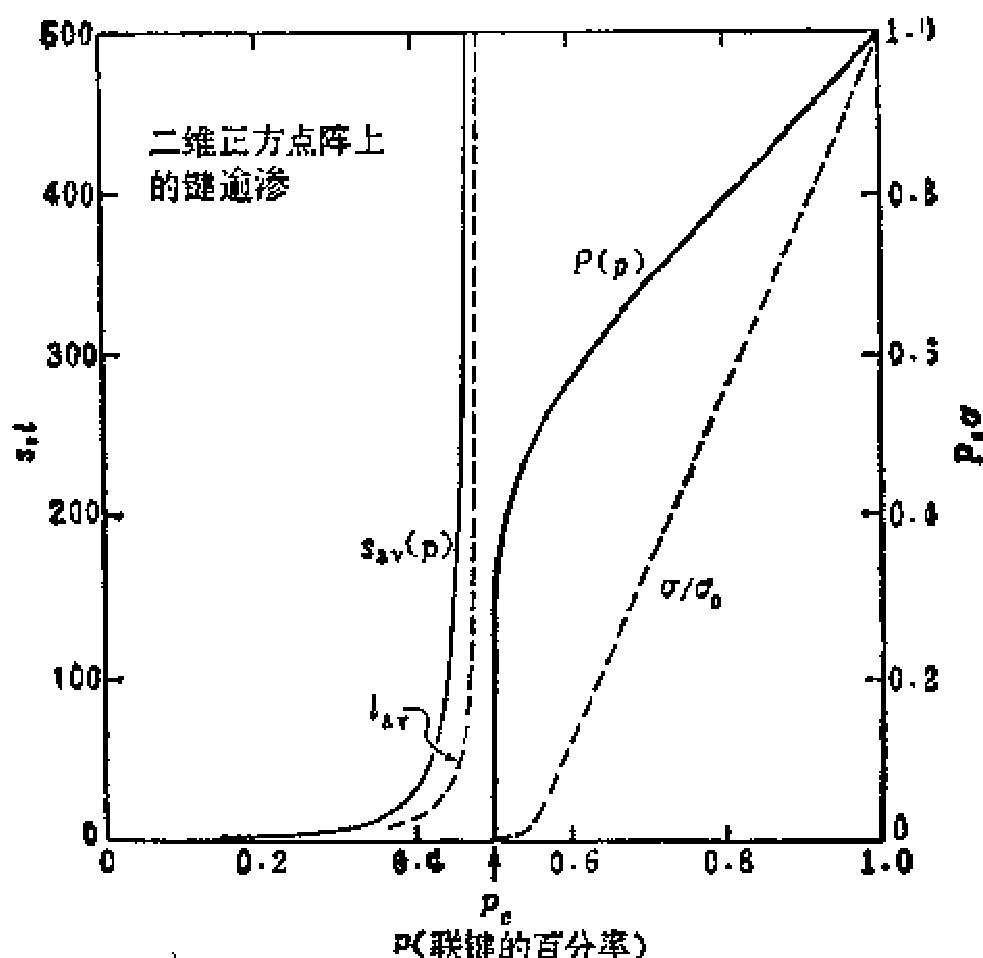


图 4.5 对于二维正方形点阵，表征其键逾渗的几个重要的量作为联键百分率 (p) 的函数的行为。逾渗概率 $P(p)$ 与平均集团大小 $s_{av}(p)$ 是 Nakanishi (1980) 用计算机研究的结果；无规网络电导率 σ 取自 Kirkpatrick (1973) 的工作。表示平均跨越长度的曲线是示意的。

4.5 中的粗线代表了无限大集团体积的增长，它相应于正方形点阵上的逾渗过程(见图 4.1). 该曲线描述了函数 $P(p)$，其含义如下：当联键的百分率为 p 时，任选的一条键是一条**属于无限大集团的**联键的概率就是 P. 显然，一般有 $P < p$；除非系统的全部键均为联键，即 $P = p = 1$. 换一种说法，P 代表整个系统中被逾渗通路所占据的百分比，P 也称为**逾渗概率**.

从 $p = 0$ 直到 p_c，逾渗概率为零(P 不只是很小，而是恒等于零!)；然后，P 随 p 的增加而很陡地上升. 最后，当 p 趋于 1 时，$P(p)$ 趋于 p，即无穷大集团吞并了其它有限集团. 图 4.5 中的另几条曲线所代表的函数在下节中说明. 这里让我们指出，所有这些函数在逾渗阈值处均表现出某种特殊性质("呈现奇异性"). 但是，逾渗概率 $P(p)$ 才是表征逾渗过程的真正最重要的量. 它标志着在 p_c 点长程联结性从无到有的本质性变化，并且，在 p_c 以上当 p 增加时，它还是对扩张网络体积增加的主要量度.

§4.4 应用于相变

对于凝聚态物理学家，图 4.5 中 $P(p)$ 曲线的定性特征使他们联想起相变. $P(p)$的行为很像热力学二级相变的"序参量"：当趋于相变温度时，序参量很快地，但是连续地趋于零. 事实上，可以把逾渗模型当作临界现象理论极好的范例，后者关心的是在相变点附近系统的性质. 在本节和下一节，我们将对逾渗现象和通常的磁相变进行类比.

图 4.5 中的曲线 $\sigma(p)$ 与前面图 4.1 的例子有直接联系，它勾画了无规稀释的电阻网络宏观导电性的行为，并直接与图 4.1 的电流-浓度曲线相对应. 与 $P(p)$曲线相似，对 $p < p_c$，$\sigma(p)$为零；在 p_c 以上，随 p 增加而单调增加. 然而，人们立即注意到，这两个函数在逾渗阈值附近的行为有鲜明的差别. 稍高于 p_c，P 就很陡

地上升. 实际上,在阈值点它以**无穷大的斜率**上升(亦即 dP/dp 可以任意大, 只要 $p-p_c$ 选得足够的小). 另一方面, 电导却表现为极慢地上升: 在阈值处的起始斜率为零(当 $p-p_c$ 趋于零时, $d\sigma/dp$ 也趋于零).

在 p_c 以上, 随着 p 的增加, 逾渗概率和无规网络电导之间的显著差别, 显示了**临界现象**的一个方面. 临界现象专门研究非常接近临界点的区域($|p-p_c|\ll 1$)的行为. 临界区的行为由某些普适量所控制,这些量称为临界指数,例如上一章中已遇到的与聚合物和无规行走现象有关的一些量. 逾渗过程的临界指数以及与磁相变的临界指数的比较将在下节讨论. 需要指出, 在接近阈值处 P 与 σ 有不同的行为物理上不难理解(事后说来容易,但下面所叙述的观点当初却花了很长时间才认识到).

P 的爆炸式的增长反映了当浓度超过 p_c 时, 有限大小的集团极迅速地连到无穷大集团上去. 设想某一有限集团,加一条联键就与已形成的逾渗通路连上(对座逾渗只需将"联键"改为"[已]占座",则对键逾渗的论证同样适用). 一旦它已连上无穷大集团,它就成为无穷大集团的一部分,因而也对逾渗概率 $P(p)$ 有贡献. 但是,从宏观电流的观点来看,新的这些联键并未增加使电流流过样品的新的平行通路, 因而**它们只不过在原来的扩张网络上附加了一些"死胡同"的叉路**, 它们不会连到边界, 即不是出口, 因而对 $\sigma(p)$ 无贡献. 刚超过阈值时, 这种死端的支路在逾渗通路中占绝大多数,只有数目可以忽略的,占极小百分比的支路组成逾渗通路的骨干成"主干",才对电导率有贡献. 这就是刚超过 p_c 时 $\sigma(p)$ 增长很慢的原因. 随着 p 的增加, 逾渗通路中可参与导电的部分也增加,直到 $p\to 1$ 时,全部都有贡献.

上述论证还可以换一种方式来表达, 即在阈值附近扩张网络的阻抗为无穷大. 当逾渗通路刚出现时,它是弯弯曲曲的,如此的扭曲以至为电流提供的不同的平行通路极少. 在 p_c 处无穷大集团

的这种精细的特性可以用分形维数来表征，后者比所研究的逾渗过程本身的空间维数稍低。这一分形维数与控制临界点附近逾渗系统性质的临界指数有关，我们将在下节中讨论。

当无序系统中的某种占据数或浓度或密度变化时发生的逾渗转变，可以用作描述许许多多不同现象的自然模型。表 4.1 列举了十五种不同的现象，都是逾渗模型已有应用的，大部分是物理的(也有化学的和生物的)。其中约一半是宏观现象，其余的属微观过程。宏观和微观的分界线很容易看出，它就在表的中间，我们特意把两种极端的情形并列以便加以区别。对天体物理学的应用关心的是由超新星爆炸形成恒星的传播过程，这里逾渗转变的发生由星际气体密度的函数来表达。粒子物理的应用涉及的是核子中夸克的禁闭(或由此产生的短缺)，与之相联系的是中子星心部核物质的密度。读者注意到这两个例子的特征长度相差达 10^{35}！银河系的特征线度量级为 10^{22}cm，而核子的尺度量级为 10^{-13}cm。

表 4.1 的下部列出了逾渗对非晶态固体的应用。注意到逾渗现象与电子定域(非晶态固体的迁移率边或安德森转变)以及原子定域(玻璃化转变)的联系，二者均属于凝聚态物理现象，其特征长度的范围从原子尺度起往上，典型值为 10^{-8}—10^{-2}cm。安德森转变和玻璃化转变将在下一章中分别讨论，这里仅对表 4.1 中所列的其它例子略作说明。

图 4.6 描绘了表中的两个例子，一是宏观现象，一是微观现象，前者为键逾渗，后者为座逾渗。虽然前者本质上是二维而后者是三维，但为了说明方便，均用二维表出，并采用易画的正方形点阵。

在已经提到过适合于星系和夸克的特征长度后，可以放心地来考虑如图 4.6(a) 所示的为人类生活中更熟悉的那种尺度的现象了。此图针对表 4.1 中第二例：疾病在易感染的群体中的传播(亦可指谣言或某种观念的传播)。想像一个果园，均匀栽植着一

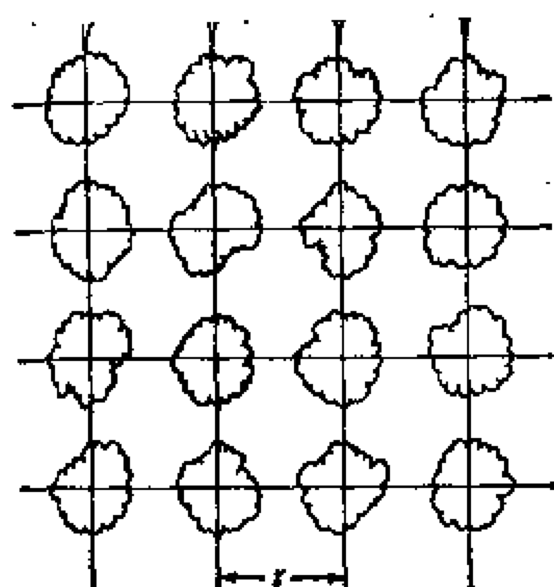
表 4.1　逾渗理论的应用

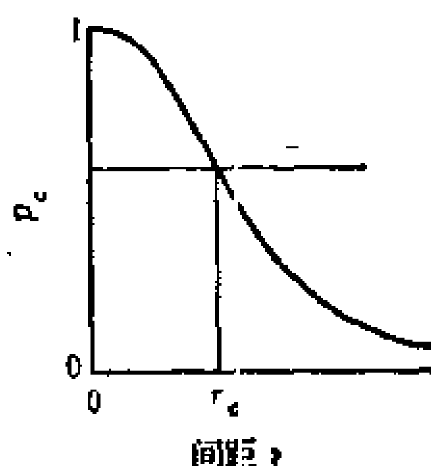
现象或体系	转　　变
多孔介质中流体的流动	局部/扩展的变湿
群体中疾病的传播	抑制/流行
通讯或电阻网络	不联结/联结
导体和绝缘体的复合材料	绝缘体/金属
超导体和金属复合材料	正常的/超导的
不连续的金属膜	绝缘体/金属
螺旋状星系中恒星的随机形成	非传播/传播
核物质中的夸克	禁闭/非禁闭
表面上的液 He 薄膜	正常的/超流的
微散在绝缘体中的金属原子	绝缘体/金属
稀磁体	顺磁性的/铁磁性的
聚合物凝胶化，流化	液体/凝胶
玻璃化转变	液体/玻璃
非晶态半导体的迁移率边	局域态/扩展态
非晶态半导体中的变程跳跃	类似于电阻网络

种果树，遭受某种高度传染性的枯萎病的威胁。令函数 $p(r)$ 代表病株传染给相距为 r 处的另一健康的树的概率，假定 $p(r)$ 已知。果农想得到最大产量，自然希望利用已有的果园栽种实际最大可能数目的果树。现在要问：在能够避免枯萎病引起果园毁灭危险的前提下，可以允许的最大栽植密度是多少？我们假定彼此分隔得很远的几个单株将不可避免地染病，并把单棵病树引起遍及整个果园的传染，即破坏果园中有限百分比的果树，定义为果园的毁灭。

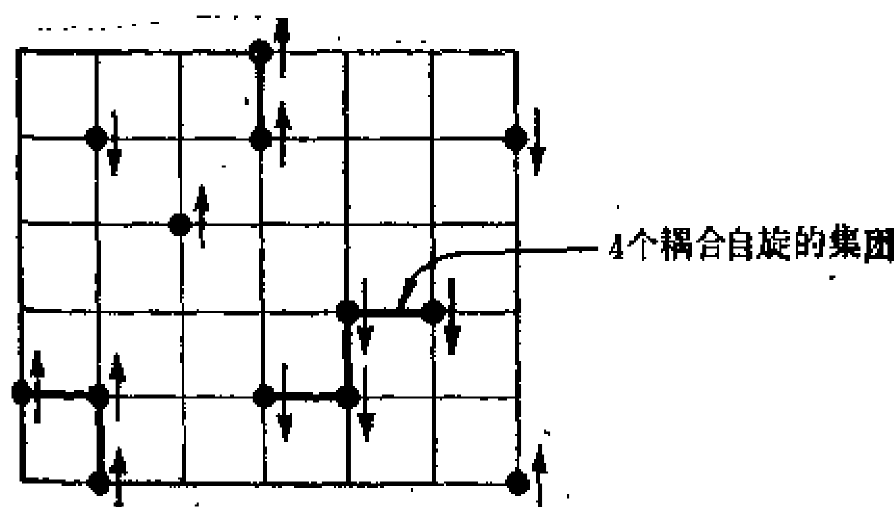
显然，逾渗模型对所提问题的回答如下：果树之间的间距 a 必须足够大，以保证 $p(a) < p_c$。即间距必须超过临界距离 r_c，在这个距离之外，$p(r)$已降到低于 p_c（参见图 4.6(a)）。由此，逾渗理论的解应取 $a \gtrsim r_c$。在这种情况下，损失局限于最初感染的病株周围的有限集团。

乍一看似乎上述情况属于座逾渗，实际不然，它仍是键逾渗过





(a) 果园中枯萎病的蔓延



(b) 稀铁磁体

图 4.6 逾渗的两种应用

程．这里“流体”是疾病，而“流动”是沿着相邻的树之间进行．虽然最简单的逾渗模型仅考虑近邻键，但推广到包括较远的邻株也不难． 这样一个“长程相互作用”模型在应用图 4.6(a) 的“互作用函数”$p(r)$ 时更符合真实，它不仅要求在 $r=a$ 的值，而且还要求在 $r=a\sqrt{2}$，$r=2a$，$r=a\sqrt{3}$，$r=a\sqrt{8}$，等等处的 $p(r)$ 值．若不忽略病株越过最近邻的树而“蛙跳式”的传染给更远处的

树的可能性(这种可能性很小)，则可以得到关于避免疾病流行的栽植间距的更好的估计值，它将比上述最简单的估计结果稍大。

顺便提一下与之有联系的另一个例子，即在高温干燥气候下的森林火灾。经验表明，在大多数森林里，最近邻的树与树之间的距离，远小于临界距离 r_c。相应的 $p(r)$ 值已达到可使火从燃烧的树蔓延到近旁的树去。因此，如果森林失火不能在很早期就被发现，几乎肯定会蔓延开去。防止这样的火灾的一种方法是用一个烧光了的环形地带(用逆火造成)围绕着火区，带的宽度 w 足够大，使 $p(w) \ll 1$。值得注意的是，森林火灾和相变之间的联系决非乍一看来感到的那么不真实。实际上这个现象涉及到发生在一个显然是放热过程中的旧相(处女林)中新相(烧光的地区)的成核和发展。

在上两例中，占据点阵座的对象是树，虽然有生命，但不会移动。最近邻总保持为最近邻，次近邻总保持为次近邻，系统的**拓扑结构是与时间无关的**。这种静态性质是"纯"逾渗现象的特征：介质具有空间随机性，但不随时间涨落。如果我们试图分析疾病在由个体组成的群体中的蔓延，个体不是静止的(例如树)而是高度活动的(例如人)，那么我们就必须面对这样的事实，即人不断地变换其"伙伴"：任一特定的人的近邻是一群人，这一群不是固定的，而是**随时间变化的**。因此，如果要研究亚洲流感在曼哈顿区里的蔓延，不只涉及逾渗，也涉及**扩散**。这时，点阵不是静止的，而是随着时间发展不断**重构**的(旧的一些键断开，新的一些键形成)。对这一特征现在不应感到陌生了，因为它就像液体与非晶态固体的区别一样，后者也正是使玻璃化转变的分析复杂化的原因之一。关于玻璃化转变，将在第五章讨论。

现在来讨论图 4.6(b)，我们重新回到固态物理学中比较熟悉的领域。我们的目的是建立逾渗与磁性之间的类比。图 4.6(b)形象地描述了表 4.1 标出的"稀磁体"的情况。考虑一铁磁晶体，用

非磁性原子无规地替换某些磁性原子以使其“稀释”。设只计及近邻变换作用，磁性离子的自旋为 1/2（即 Lenz-Ising 模型），则自旋哈密顿量为 $-J\sum_{i,j}S_z(i)S_z(j)$，其中 $S_z(i)$ 是点阵座 i 所占据的磁离子的自旋的 z 分量，J 为近邻交换积分，求和遍及所有占有磁离子的近邻点阵座对 (i,j)。令 p 表示磁离子的百分比，显然非磁离子的百分比为 $1-p$。

现在注意看一下在绝对零度下，当稀释程度$(1-p)$改变时系统的磁性。$T=0$ 时，所有相邻的自旋必定排在平行方向上，因此，没有稀释$(p=1)$的纯系统是铁磁体，所有自旋均平行，并均对宏观磁化强度M有贡献。当随着加入非磁性离子而减小 p 时，M 也减小。当 p 降低到 p_c 以下时，即低于点阵的座逾渗阈值时，M 变为零。其理由从图 4.6(b) 可以清楚看出。在 $p<p_c$ 时，虽然仍有许多自旋，但不存在由交换耦合的自旋所组成的宏观广延的集团。固然每一个集团内的所有自旋都耦合在同一方向上，或向上$(S_z=+1/2)$或向下$(S_z=-1/2)$，但彼此分开的每一集团的自旋方向可上可下。结果，宏观尺度的净磁化强度变为零，亦即自发磁化不再存在，高度稀释的系统是顺磁性而不是铁磁性的。

由此，逾渗理论给出了 $T=0$ 出现磁有序所必须的磁离子的临界浓度，这个临界浓度对应于座逾渗阈值。这一现象是座逾渗过程而非键逾渗过程，这是因为虽然耦合明显地是沿着近邻键“转移”的，但只有当相邻的点阵座都被磁离子占据时才有可能。若近邻位置占有两个自旋，那么在零温时它们一定是耦合的。根据上述分析，我们预期与浓度有关的磁化强度 $M(p)$ 起着 $P(p)$ 类似的作用。其证据也已在某些铁磁合金中发现，虽然一般地说比这里所假设的 A_pB_{1-p} 类型的二元合金更为复杂。注意，临界浓度仅与点阵结构以及只有近邻耦合的假设有关。对于海森伯模型（耦合项为 $-J\mathbf{S}(i)\cdot\mathbf{S}(j)$，而非 $-JS_z(i)S_z(j)$），自旋大于 1/2，甚至

稀反铁磁体($J<0$)等情形，所得结果与铁磁性的伊辛典型相同。

上述关于零温稀磁与逾渗模型之间的联系是很紧密的。还存在另一种联系，不如上面那样紧密，但却更有意义，这就是逾渗转变与有限温度下的顺磁↔铁磁热力学相变之间的联系。这种类比很重要，因为它把逾渗理论和处理热力学相变与临界现象所发展的许多理论联系了起来。磁相变是热力学二级相变的原型，表4.2中列出了它与逾渗转变一些重要性质的类比。

对稀释磁系统，我们关心的是在固定温度($T=0$)下改变成分(p)时系统的行为。现在我们感兴趣的是对于固定成分的系统($p=1$，即纯铁磁体)改变温度时的行为。$T=0$时，近邻交换作用使自旋作平行排列。当温度升高到有限值时，自旋不再完全平行排列，因为玻尔兹曼因子$\exp(-J/kT)$不为零，允许出现有少数自旋反转的低激发态。最后，当温度很高时($kT \gg J$)，玻尔兹曼因子趋于1，相邻的自旋完全脱耦，交换作用引起的使自旋平行排列的倾向随之消失。在低温与高温之间的某一临界温度T_c(其量级为$T_c \approx J/k$)，固体发生铁磁-顺磁相变。

表4.2 键逾渗与铁磁体的热力学相变之间的类比

逾渗	磁相变
联键几率 p	交换相互作用的耦合(J/kT)
逾渗阈值 p_c	临界温度 T_c
逾渗概率 P	自发磁化M
集团平均跨越长度 l_{av}	关联长度 ξ
集团平均大小 s_{av}	磁化率 χ
电阻网络电导率 σ	交换偭强度弹性常数
Bethe 点阵近似[1]	平均场近似

上面描述的情况像键逾渗过程，这里温度充当了图4.1中“拿剪刀的疯汉”的角色。沿着键流动的“流体”是某一自旋的取向对其相邻自旋所产生的控制和影响。$T=0$时，这种控制是完全的；$T\rightarrow\infty$时，控制消失。要使任何自旋都有机会把自身取向的信息

传到宏观距离(亦即该自旋属于无穷大集团，或系统有宏观磁化)，则在某种意义下，“影响”必须超过逾渗阈值. 正如表 4.2 所表示的，无量纲比 (J/kT)起着类似于 p 的作用，它量度了近邻自旋之间的交换耦合作用. 若用$[1-\exp(-J/kT)]$代替(J/kT)，即用带有玻尔兹曼因子的(J/kT)的函数来代替无量纲比(J/kT)，则键的概率与耦合常数之间的相似就更接近. 因为当温度从 $T=0$ 变到 $T\to\infty$ 时，这一“耦合强度”$[1-\exp(-J/kT)]$ 从 1 变到 0，因此它与 p 的对应更接近.

虽然座逾渗与图 4.6(b)所描述的变成分磁性合金之间的联系相当紧密，但逾渗与铁磁-顺磁热力学的相变的相似性则是比较松散的. 这一点在下一节比较了逾渗与磁性的临界指数以后，就会更清楚了. 事实上，二者的临界指数不同. 然而，表 4.2 给出的对应关系却极有价值，它提供了从逾渗模型到连续相变(二级相变)的经典模型的映象. 对于已经熟悉磁相变的许多读者，可以利用表 4.2 帮助理解逾渗理论；对于不熟悉的人，从左往右看这个表可能有好处，因为磁相变比本质上是几何学的逾渗模型更复杂. 正如本章开始时所提到的，逾渗提供了一种比较容易了解相变和临界现象的途径.

我们已经讨论了表 4.2 中前三条，其余大多数将在下节讨论. 在结束本节前，为了回到早就在图 4.1 中所注意到的逾渗过程的结构联结性，我们再解释一下表 4.2 倒数第二行的内容. 在这一行中所列出的类似性也把顺磁-铁磁相变与绝缘体-金属转变联系起来，后者在表 4.1 中以不同的表现形式多次出现，是逾渗的直观的自然应用. 在讨论图 4.1 时，我们注意到，在同样的稀释程度下，或者是**电性质的**网状结构不再能作为宏观导电网络，或者是**力学性质的**网状结构不再能起作用而散了架. 这表示电导率和弹性倔强度之间的联系. 表 4.2 所列的与电导率相似的，正是磁性中与弹性倔强度对应的量，即“交换倔强度” $A\cdot A$ 本质上是**磁弹性**

常数；它量度了磁化强度 M 反抗对其稳定方向偏离的倔强程度。这个磁倔强系数是与电阻网络的逾渗过程中的电导率相类似的量。电导率与自旋偏斜的倔强度之间的相似性，在这里只是简单的说成是一种合理的见解，考虑到图 4.1 的假想实验中电导与刚性的消失是同时发生的。但实际上，这一点是可以从数学上证明的。因为无规电阻网络的电压降满足的克希霍夫定律与磁系统中控制自旋运动的方程在形式上有一一对应的关系。与实际弹性倔强度类似的另一个量是与聚合物凝胶有关的，将在 § 4.6 中介绍。

§ 4.5 阈值的邻域：临界指数、标度和分形

在图 4.5 所示的二维正方形点阵键逾渗的四个逾渗函数中，已经讨论了两个，即逾渗概率 $P(p)$ 和电阻网络的电导率 $\sigma(p)$。这两个函数都是从阈值 p_c 起开始不为零，然后单调上升，直到 $p=1$ 时达到有限的最大值。在整个 $0<p<p_c$ 的低密度区，P 和 σ 均为零。图中另外两个函数的行为完全不同，对它们来说，主要有兴趣的区域是 p_c 以下，在那里它们对即将发生的转变提供了先兆。这两个函数在 $p=0$ 处均有限，随着 p 的增加，函数值及斜率均增加，并且当 $p\to p_c$ 时均趋于无穷大。

当 p 趋于 p_c 时将发散的这两个量是平均集团大小 $s_{av}(p)$ 和平均跨越长度 $l_{av}(p)$。s_{av} 已在 § 4.3 中由(4.1)式定义，它起始于 $s_{av}(p\approx 0)=1$，即低密度极限下单格点集团为主，然后随 p 而增加。当 $p\to p_c$ 时，s_{av} 变得非常大，形成很大的集团，最后，当 $p=p_c$ 时，s_{av} 变为无穷大，即出现无穷大集团。

s 代表联在一起的座或键的数目，它提供了对相应集团的容量或体积或“质量”的自然量度；而 l（至今尚未定义）则量度了集团的特征线度。l 与 s 各有其独特的属性，最显著的是接近阈值时大集团形状的“稀疏性”与复杂性。我们会发现，当 l，$s\to\infty$ 时，

常规情况下所期望的关系 $s \sim l^d$ (d 为空间维数)不成立。

特征长度可以有几种可能的选择，例如从集团重心计算的平均距离或方均根距离。因为不同的定义本质上是等价的(相同的数量级和相同的标度行为)，因此，最简单的办法是把集团的跨越直径或**跨越长度**取作 l。跨越长度定义为集团中的两个座(对键逾渗则为两条键的中心)的最大间距

$$l \equiv \max\{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|\}_{i,j\ \text{在集团内}} \tag{4.2}$$

对给定的 p，将特征长度对所有集团取平均，即得平均跨越长度 $l_{av}(p)$。这个量在逾渗现象中所起的作用，与相变中关联长度 ξ 相似。二者均提供了体系的**颗粒性**的长度尺度。这种颗粒性在远离逾渗阈值或相变点时非常精细，而当趋于转变点时则急剧地粗化。

在磁相变情形下，特征长度由 ξ 确定，相应的函数是自旋-自旋关联函数。对于逾渗理论，l_{av} 决定长度尺标，相应的函数为**对联结性**函数 $g(r)$。$g(r)$ 代表间距为 $r=|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|$ 的两点 i 与 j 属于同一集团的概率。根据以上的讨论，可以立即导出在 $r\to\infty$ 时 $g(r)$ 的渐近式。若[已]占座的浓度小于逾渗阈值，则渐近值 $g(\infty)$ 为零，因为这时所有的集团均为有限的，两个间距为无穷大的点不可能彼此是联结的。但若浓度大于 p_c 时，一对相距很大的点可以是彼此联结的，倘若它们都属于无穷大集团。由于两个点都必须属于无穷大集团，故当 $r\to\infty$ 时，$g(r)$ 的极限必定是逾渗概率 P 的平方，即

$$\lim_{r\to\infty} g(r) = [P(p)]^2. \tag{4.3}$$

如果说上面这一关系只须根据 $g(r)$ 和 $P(p)$ 的定义就可以直接得出("导出")的话，那么，下面的陈述则需要有更多的根据。像本章中介绍的关于描写逾渗行为的各种函数的其它陈述一样，是**作为一个实验事实**表述的！(大多数实验是指在不同的二维和三维点阵上，对座逾渗或键逾渗所作的蒙特卡罗模拟。不过，除了这

类计算机实验以外，也对无规电阻网络作了一些传统的实验室里的实验，其中有的是座逾渗形式的，有的是键逾渗形式的.）实验表明，在大 r 处 $g(r)$ 以指数衰减的形式趋于其极限值，其特征衰减长度为 l_0，且 l_0 与 l_{av} 只相差一个量级为 1 的数值因子：

$$当 r \to \infty: \quad g(r) - [P(p)]^2 \sim \exp(-r/l_0). \qquad (4.4)$$

虽然(4.4)式所表达的渐近行为，像逾渗中所讨论的许多其它数学关系一样，应该看成是经验公式. 而且，试图推广一维所得到的结果确实是极端危险的. 然而，重新叙述一下下面的关于一维逾渗的简单论证仍是有益的，这是 Kirkpatrick 于 1979 年提出的. 考虑一维链，联键的概率为 p，间距为 r ($r = na$，a 为点阵常数，n 为键数)的两个点彼此是联结的概率 $g(r)$ 为 p^n. 故 $g(r)$ 可写成

$$p^{(r/a)} = \exp[(r/a)\ln p] = \exp(-r/l_0),$$

由此衰减长度 $l_0 = a/(-\ln p)$. 对一维情形，$g(r)$ 是指数衰减的，不仅对大 r（像 $d > 1$ 的情形），而且对一切 r 值. 因为 $p_c = 1$ 故对一切 p 值，$g(r)$ 的渐近值为零. 此外，注意到当 $p \to p_c$ 时，$l_0 \to \infty$. 一维逾渗的这一重要行为对更高维也成立，即当趋于逾渗阈值时，关联长度发散，正如图 4.5 中 $l_{av}(p)$ 所显示的那样.

对联结性函数在低于阈值区的渐近形式，虽然已包含于(4.4)式中了，但由于其重要性，值得再写成一个分开的，明显的方程：

$$p < p_c, \quad r \to \infty: \quad g(r) \sim \exp(-r/l_0). \qquad (4.5)$$

正如上一段落中所讨论过，以及图 4.5 所显示的，衰减长度 l_0（$\approx$ 集团的平均跨越长度 l_{av}）对密度的依赖是很敏感的. 公式(4.5)的意义在于，它将局域性($p < p_c$ 时，所有集团都是有限的)和在大距离上具有指数衰减的空间依赖关系联系起来了. 可以证明，这两个概念本质上是一回事，这一点在讨论无序导致的电子波函数的定域时将会看到.

上面所讨论的 l_{av} 和 $g(r)$ 与以前有关玻璃结构的一些特征具有某些类似性. 逾渗过程中的对联结性相似于对关联函数（通常称

为径向分布函数 $RDF(r)$），后者被用来表征非晶态固体的结构。具体地说，$g(r)$ 对应于约化径向分布函数 $G(r)=4\pi r[n(r)-n_0]$，对于金属玻璃，其 $G(r)$ 已示于图 2.22. $g(r)$ 和 $G(r)$ 都将在特征距离以外衰减掉（对于 $g(r)$，其特征半径量度了具有代表性的集团的线度，它近似等于 l_{av}；对于 $G(r)$，特征长度量度了短程序的范围）。

与聚合物结构的联系是这样的：对逾渗集团平均跨越长度 l_{av} 所起的作用，对聚合物以及自回避行走则由末端长度的位形平均值 R_{rms} 来充当。在本节以后部分的讨论中，逾渗与聚合物的比较将用逾渗集团和聚合物线团的渐近标度行为以及分形维数来分析。

虽然逾渗还可以引入其它的特性函数，但图 4.5 所示的这四个是最基本的。它们足以描绘逾渗的主要特征。$s_{av}(p)$ 与 $l_{av}(p)$ 这两个函数描述低于阈值时集团增长的几何特征：低于 p_c 时是有限的，高于 p_c 时为无穷大。它们可以看成是对量 $P(p)$ 和 $\sigma(p)$ 的补充，后者在 $p<p_c$ 时为零，而高于 p_c 时有限。P 与 σ 对高于阈值时填充逾渗通路以外的部分提供了不同的量度。

应该注意到，虽然按照上面的定义，s_{av} 与 l_{av} 是对所有集团平均的，因此在 p_c 以上始终是无穷大，因为存在无穷大集团。但有时也定义为对无穷大集团以外的所有有限集团的平均。这时，对高于 p_c 的 p 值，它们仍然表征与无穷大集团共存的有限集团；从 $p=p_c$ 到 $p=1$，它们将急剧衰减，其方式大体如同它们在 0 与 p_c 之间的行为的镜像。当接近 $p=1$ 时，s_{av} 与 l_{av} 的这个定义描述了由扩展集团形成的“海绵体”中的洞或“孔”的几何特征。但是这种形式的 s_{av} 与 l_{av} 的定义，由于缺乏上面曾提到的与 P 和 σ 的极好的“互补性”，将不再进一步考虑。我们认为，s_{av} 与 l_{av} 的主要价值在于提供低于 p_c 时集团的定域程度。一旦出现逾渗通路后，我们的兴趣就集中到逾渗通路上，并转向 P 和 σ，它们描写宏观扩展

的(退定域的)集团。

现在把注意集中到非常接近逾渗阈值的重要区域，称为临界区($|p-p_c|\ll 1$)。在这个区域内，观察到逾渗函数与相对于阈值的距离 $p-p_c$ 的依赖关系遵从幂次律。当从低侧趋向 p_c 时，集团平均大小与平均线度的发散按下面的形式:

$$(p_c-p)\to 0:\quad s_{av}\sim\frac{1}{(p_c-p)^{\gamma}},\tag{4.6}$$

$$l_{av}\sim\frac{1}{(p_c-p)^{\nu}}.\tag{4.7}$$

逾渗通路的容量和电导率的起始增长形式为

$$(p-p_c)\to 0:\quad P\sim(p-p_c)^{\beta},\tag{4.8}$$

$$\sigma\sim(p-p_c)^{t}.\tag{4.9}$$

方程(4.6)—(4.9)中的指数 γ,ν,β 和 t 对于二维和三维点阵是正的非整数，表 4.3 中列出了实验观测得到的指数值。

在下节中我们将发现，逾渗阈值这个量对不同的点阵可以变化很大(用一个三维的例子来说明 p_c 的可变性：金刚石点阵座逾渗的阈值为面心立方点阵的二倍多)。然而，方程(4.6)—(4.9)的幂次律却有一突出的特征，即**这些指数不依赖于点阵几何结构的细节，对于相同维数的一切点阵它们都有相同的值。**

这些指数称为临界指数，因为它们控制了临界区的标度行为(幂次律)。这些量也是维数不变量，对于一定的维数 d，每一指数有固定的值，而不管短程结构的特性如何。表 4.3 中标以 $d=2$ 与 $d=3$ 的两列分别代表二维和三维点阵所相应的临界指数值。$d\geqslant 6$ 的那一列有特别的含义，将在本节末说明。

对于热力学相变，临界指数已经知道很长时间了。由于它们所具有的突出的普遍性，使它们获得了一个令人印象深刻的概念："普适性"。逾渗指数所选用的希腊字母是相变中传统使用的，例如，用指数 ν 描写阈值附近平均集团线度的发散行为，它相应于二

级相变点附近描写关联长度发散行为的那个指数。表 4.3 的最后三行还列出了磁相变中的三个相似的指数 β，γ 和 ν。描写关联长度的指数 ν 与序参量的指数 β 与逾渗中相应量的相似性是显然的，但是描写集团大小的指数 γ 与磁系统中描写响应函数（磁化率 $\partial M/\partial H$）的指数之间的对应却比较复杂，这里不再讨论。

表 4.3　控制逾渗的重要的量在阈值附近标度行为的临界指数

接近 $p=p_c$ 时的函数形式	临界指数	d 维的临界指数值		
		$d=2$	$d=3$	$d\geqslant 6$
$P(p)\sim(p-p_c)^{\beta}$	β	0.14	0.40	1
$\sigma(p)\sim(p-p_c)^{t}$	t	1.1	1.65	3
$s_{av}(p)\sim(p_c-p)^{-\gamma}$	γ	2.4	1.7	1
$s_{av}(p)\sim(p_c-p)^{-\nu}$	ν	1.35	0.85	1/2
$s\to\infty$: $n(s)\sim s^{-\tau}$	τ	2.06	2.2	$2\frac{1}{2}$
$s\to\infty$: $l(s)\sim s^{(1/f)}$	f	1.9	2.6	4
磁性①				($d\geqslant 4$)
$M(T)\sim(T_c-T)^{\beta}$	β	0.125	0.32	1/2
$\partial M/\partial H\sim(T-T_c)^{-\gamma}$	γ	1.75	1.24	1
$\xi(T)\sim(T-T_c)^{-\nu}$	ν	1.0	0.63	1/2

① 表的下部列出了磁系统中的三个临界指数及相应的物理量。

表中对座逾渗与键逾渗未加区分，这也是临界指数普适性的内容：对相同的维数，观测到的临界指数值对键逾渗过程和座逾渗过程是相同的。根据相变的术语，我们称座逾渗与键逾渗属于相同的“普适类”。

在方程(4.6)—(4.9)中，为了方便也为了与传统习惯一致，临界指数均定义为取正值。显然，描述作为对阈值距离 $|p-p_c|$ 的函数具有发散性质的那些量（例如 s_{av} 与 l_{av}）的指数本质上是负的，而描述通过阈值时从零开始增长的那些量（例如 P 与 σ）的指数则

本质上是正的.对于后两个量,指数的大小对阈值附近的定性行为有重要关系。在图 4.5 中已清楚地注意到，$P(p)$与$\sigma(p)$是以完全不同的方式开始增长的: $P(p)$ 上升极陡,而 $\sigma(p)$ 极缓. 更确切地说,在 p_c 点,$P(p)$以**无穷大的**斜率增长,而$\sigma(p)$以**零**斜率增长. 这两个特征可以从方程(4.8) 与 (4.9) 的形式以及表 4.3 中 $\beta < 1$ 与 $t > 1$ 得出. 注意到逾渗概率的行为如同二级相变中约序参量: 在 p_c 点, $P(p)$连续但 dP/dp 不连续.

表 4.3 第五行所定义的临界指数 τ,与已讨论的那些指数有点不同. 它不是描写某个函数在 $|p - p_c| \to 0$时的渐近行为,而是描写**正在**阈值点上 ($p = p_c$)大集团按大小分布的渐近极限:

$$p = p_c, \quad s \to \infty: \quad n(s) \sim s^{-\tau}. \qquad (4.10)$$

引入这个指数是因为它涉及逾渗模型中分形维数的概念，就像前面在无规行走及聚合物结构问题中所做的那样.

在进一步讨论(4.10)以前，必须强调仅在 p_c 处 $n(s)$才呈现较慢的幂次律衰减. 对低于阈值的整个区域内的每一 p 值，在大 s 处 $n(s)$的衰减要快得多:

$$p < p_c, \quad s \to \infty: \quad n(s) \sim \exp[-\text{const} \times s]. \qquad (4.11)$$

这里，$n(s)$作为集团大小的指数衰减函数是适合于局域区(即所有集团均为有限的)的渐近行为. 这种指数衰减行为以前在关于对联结性的(4.5)式中也遇到过. (4.11)式中的常数对固定 p 是一定的,但显然将随 p 而改变. 顺便说一下，对联结性函数 $g(r)$也具有类似于(4.10)的性质: 在 p_c 点，由于方程(4.5)的关联长度 l_s 趋于无穷大,在大 r 处 $g(r)$ 按幂次律衰减并有自身的特征衰减指数(已略去不提,以免引入的指数过多).

指数 τ 之值必须在 2 与 3 之间. 要证明这一点只须注意看一下方程(4.1)分母上与分子上的和式. 对这两个和式，大集团的贡献可以代之以从 s_0 到∞的积分,其中s_0 代表这样的集团大小,它足够的大，使 $s > s_0$ 时 (4.10) 式的渐近形式精确成立. 于是，对

$\sum sn(s)$，大集团的贡献为$\int_{s_0}^{\infty} sn(s)\mathrm{d}s$，它正比于$\int_{s_0}^{\infty} s^{-\tau+1}\mathrm{d}s$。这个积分必有限，因为 $\sum sn(s)$等于 p（实际上等于 p_c，因为我们讨论的是正处在临界浓度时的情形）。既然这个积分是有限的，就必须 $\tau > 2$. 类似地，从方程 (4.1) 分子的和式中大集团贡献的积分形式，以及在 p_c 点 s_{av} 发散的结论，可以推出条件 $\tau < 3$。

现在转到表 4.3 中的第 6 个也是最后一个临界指数，我们将针对逾渗模型来讨论。这个指数特别有趣，因为它告诉我们关于在 p_c 点无穷大集团刚出现时奇特的几何性质。为了正确理解量度逾渗通路特殊的几何性质的必要性，我们可以注意观察一下图 4.7 所示的大集团。

图 4.7 显示了在用计算机仔细研究二维三角形点阵上的座逾渗时所观察到的一个有代表性的集团(Leath 和 Reich，1978)，[已]占座浓度为 $p = 0.48$，稍低于阈值 ($p_c = 1/2$)，此特定集团包含 $s = 4741$ 个[已]占座(由黑点代表)。图上也示出了周围的空座(由小圈代表)，它们封锁了集团向外的延展，形成了集团的边界。组成边界的空座数用 t 表示(只在本段落和下一段落中用，故不致于与电导率指数 t 相混)。对于这个集团，$t = 5102$。

按常规(指按欧几里德几何学)，一个 d 维物体的边界是$(d-1)$维曲面，因此，按常规我们会预期，当物体的大小趋于无穷时，表面与体积之比将趋于零。但对于阈值附近的逾渗集团并不是这样的。为此，让我们注意观察比值 t/s，它被取为某一集团的表面与体积之比。对于图 4.7 中的大集团，这个比值并不小；实际上 t **大于** s。当 s 增**大**时，发现 t/s 趋于**量级为 1** 的极限值。而且，可以严格证明，$\lim\limits_{s\to\infty}(t/s)$精确地等于$(1-p_c)/p_c$。(对三角形点阵上的座逾渗，这一比值碰巧也正好是 1，这说明图 4.7 的例子为什么有 $t \approx s$。) 由此可见，对于大集团，表面对体积的关系几乎是出乎意料的，引 Mandelbrot (1977)的说法，这些定量的观察结果证实了

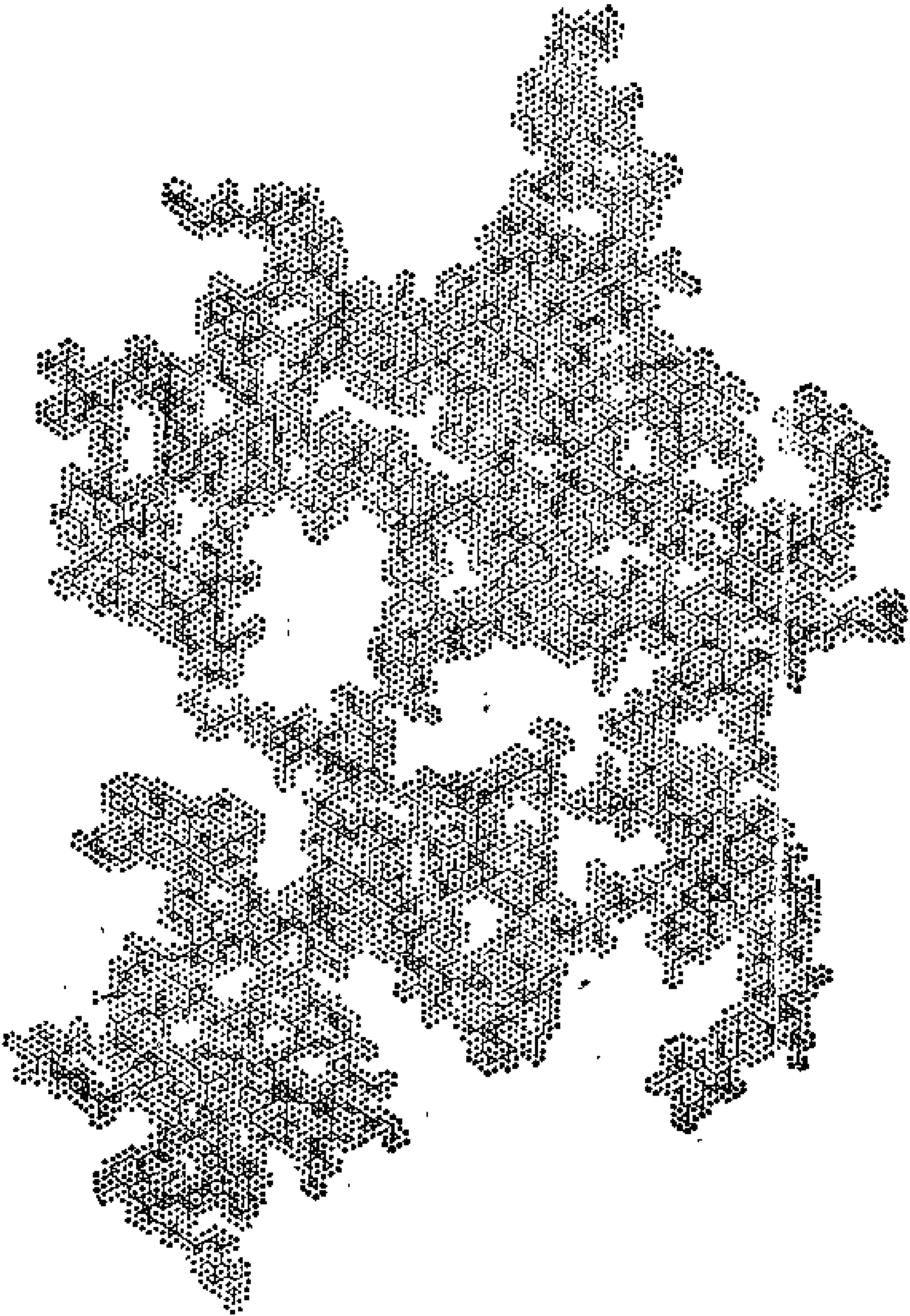


图 4.7 刚低于逾渗阈值时所观察到的一个大集团。Leath 与 Reich (1978)用计算机研究三角形点阵上的座逾渗的结果。图中的黑点表示属于集团的[已]占座，小圈代表边界上的空座。

大集团定性的外观特征是"全是皮，没有肉"。

虽然关于大集团的维数已有了某些不寻常的征兆，但仅仅有上面所描述的性质还不是决定性的。当然，瑞士奶酪是一个熟悉的实例，其内部空洞的表面积正比于体积。另一个三维的例子是海绵，用它类比接近阈值的逾渗集团更恰当。不过归根到底，更有意义的是证明非常大集团具有与空间维数不同的分形维数。其证明如下。

实验证明，对大集团，集团大小 s 与跨越长度 l 之间的关系可以很好地用幂次律描写，即

$$p = p_c, \quad s \to \infty: \quad s \sim l^f,$$

或

$$l(s) \sim s^{(1/f)}. \tag{4.12}$$

关系式(4.12)将一长度量纲的量(l)与量度容量或体积的量(s)联系起来了。在正常情况下，出现在(4.12)式中 f 位置上的指数是空间维数 d。但是对于很大的逾渗集团，f(即表 4.3 中第6个或最后一个临界指数)与 d **不一致**，相反，我们发现 f 小于 d：二维时 f 近似为 1.9，三维时 f 近似为 2.6。

根据(4.12)式 f 的定义以及 § 3.2.5 关于分形维数的讨论，把 f 解释成分形维数是十分自然的。它表征了接近阈值时出现的非常大的集团，因而也表征了极靠近 p_c 时的逾渗通路本身。f 提供了对一个极有趣的性质(即前已提到的"全是皮，没有肉")的定量的量度，这个性质只需看一眼图 4.7 就清楚了，它是接近阈值的很大的集团才具有的。正是这一特征决定了刚超过阈值时逾渗通路的概率与电导率的差别（即图 4.5 中 P 与 σ 的不一致：$\beta < 1$ 而 $t > 1$)。

我们所讨论的这个重要的特性是大集团的基本属性，即大集团是飘渺的，单薄的，**不坚实**的。这一属性引出了许许多多的形容词，除了上面提到的三个以外，尚有：花边状的，多筋的，稀疏的，

褴褛的，薄而轻的，稀薄的，成网状的，以及轻飘的等等。其中有许多词已在物理文献中被用来描写逾渗集团。就这个目的而言我们最喜欢的是"透明的"和"薄纱状的"这两个词，可惜，物理学家最终必须放弃这些美丽的词藻而采用数学的语言，这就是分形维数 f，它抓住了阈值附近大集团的"轻而薄的"固有特性。更确切地说，是差值 $d-f$ 提供了对"稀疏性"的最好的量度。该差值反映了集团的分形维数小于空间维数的程度(因而集团不能充满 d 维空间)，也对"究竟集团有多稀疏"给予了回答。数学家称维数差 $d-f$ 为"Hausdorff 余维数"。对于一个正常的、充实的 d 维物体(例如远离临界区的逾渗通路，比如说 $p-p_c>0.05$)，f 等于 d，因而该差值变为零。

指数 f 控制了大小为 s 的大集团的线度 $l(s)$，指数 τ 控制了这些集团出现的频数 $n(s)$，二者之间存在一个关系，导出它是有意义的。下面的论证首先是由 Harrison, Bishop 和 Quinn 于 1978 年提出的，它比其它证明简单得多。论证的表述形式适用于一般的 d 维空间，这是本书中常用的办法。

考虑一个边长为 L 的很大的 d 维盒子。一个集团要能跨越这个盒子(从一个面达到对面)，其大小必须是 $s(L)\sim L^f$ 或者更大。找到这样一个集团的概率正比于

$$L^d\int_{s(L)}^{\infty}n(s)\mathrm{d}s\sim L^d[L^f]^{-\tau+1}$$
$$\sim L^{d-f(\tau-1)},\tag{4.13}$$

(4.13)式中的因子 L^d 正比于盒中的总点阵座数(因为 $n(s)$ 是归一化的量，它表示每一点阵座出现的频数)。积分正比于集团按大小的分布中比跨越盒子的集团大小(即 $s(L)$)更大的那一部分。

现在令 $L\to\infty$。因为(4.13)式代表概率，故必有限，因而 L 的指数不能为正。同时，由于正处在逾渗阈值(假定稍高于 p_c)，当 $L\to\infty$ 时跨越集团出现的概率不等于零。由此，L 的指数不能是

负值。结果它只能为零，从而得

$$f = \frac{d}{\tau - 1}. \tag{4.14}$$

这就是所要找的 f 与 τ 之间的关系，其中包含了空间维数 d。前已证明 $\tau > 2$，故 $f < d$。

像(4.14)式这样的把两个临界指数(这里是 f 与 τ)联系起来的关系称为**标度律**。与相变理论中类似的标度律也出现在逾渗理论中(Stanley，1980)。临界指数之间这种相互依赖关系的一个非常重要的例子是 Josephson 标度律(见下面的(4.17)式)，它与逾渗过程的临界维数($d = 6$)有关。其它的标度律将不具体写出，不过应该指出(不加证明)，利用它们可以将(4.14)式用前面已引入的其它临界指数重新写成：

$$f = d - (\beta/\nu), \tag{4.15}$$

$$f = \frac{d + (\gamma/\nu)}{2}. \tag{4.16}$$

由(4.14)—(4.16)式显然看出，我们有足够多的标度律，足以保证只有两个临界指数是独立的。

方程(4.15)很有用，它给出了(β/ν)与维数差 $d - f$(量度 p_c 处大集团的"纤细性")之间很简单的关系。方程(4.16)更有趣，从表4.3首先注意到，比值(γ/ν)对维数不敏感，对不同情况它都接近于2。因此，可将方程(4.16)近似代以 $f = (d + 2)/2$。这提醒我们下面的联系。回想一下方程(3.14)，它描述了控制 d 维自回避行走的特征半径($R_{rms} \sim N^{\nu}$)的临界指数：$(1/\nu_{SAW}) = (d + 2)/3$。这一相似性启发我们有可能存在某种联系，实际上确实有。因为在§3.2.5中已经看到，大的自回避行走路径的分形维数为($1/\nu_{SAW}$)。注意到这一点，我们就可以直接写出下面的对应，它形成一个在逾渗集团与聚合物位形的性质之间的很吸引人的类比：

	逾渗	聚合物
特征长度	l	R_{rms}
特征大小或“体积”	s	N
渐近区(标度区)	$s\to\infty$	$N\to\infty$

通过分形维数这一不寻常的道路，已经达到与无规行走之间的相似性的认识，我们也更喜爱 Cole Porter 的歌(“仅就其一”，1935)。作者经不住它的诱惑，要去比较图 4.7 的“轻薄的羽翼”和图 3.13 的“神话般的飞行”。对于二维逾渗过程阈值附近的大集团，其分形维数为 $f=1.9$，介于布朗运动式的无规行走($f=2$，见图 3.13)与二维点阵上的自回避无规行走($f=4/3$，见图 3.16)之间。

在结束本节前，我们最后来讨论表 4.3 中神秘的第 5 列。这一列标有 $d\geqslant 6$，它提供了沟通下节内容的桥梁。这里所列出的指数相应于逾渗平均场理论的临界指数，该理论与铁磁性的外斯(Weiss)分子场理论或聚合物的 Flory-Fisher 理论类似。对于逾渗过程，平均场理论相应于在 Bethe 点阵(将在下节定义)上级联过程的理论。就相变而言，已经知道存在一个**边界维数** d^*，对于 $d\geqslant d^*$，临界指数取“经典”(亦即平均场)值。虽然要证明这一点已超出本书范围，但是，可以粗略地论证一下它的合理性。注意到维数越高，每一点阵座相邻的点阵座数也越大，因而它的环境也就越接近平均环境(即平均场)。换一种方式来说：若 d 足够大，则假定**每一位置即是平均位置**并无本质错误。条件是空间涨落不重要。(有趣的是注意到，对 d 维密堆积点阵，直到 $d=8$ 的配位数 $z_{cp}(d)$ 均已知。从 $d=1$ 到 $d=8$ 其值为 $z_{cp}=2$，6，12，24，40，72，126，240。第一近邻数的增加比 d 的增加要快得多)。对铁磁相变，$d^*=4$；即在 4 维或更高的维数下，临界指数取表 4.3 下右方所给出的平均场值。于是提出这样的问题：逾渗的 d^* 是多少？

Toulouse 于 1974 年回答了这个问题，他首先论证在 Bethe 点阵上逾渗过程的临界指数(见下节)实际上就是平均场值；其次，若以 d^* 代 d，则当 β，γ，ν 取其平均场值(分别为 1，1，1/2)时，Josephson 标度律应满足. Josephson 标度律是特别重要的一个标度律，因为它像方程(4.14)一样，把几个关键性的指数联系起来，并包含空间维数 d：

$$2\beta + \gamma = \nu d. \tag{4.17}$$

方程(4.17)对 $d \leqslant d^*$ 成立，但对 $d > d^*$ 失效. 因为 $d > d^*$ 时，β，γ，ν 保持其平均场值不变，与维数无关. 现在，将 β，γ，ν 的平均场值代入(4.17)，即得逾渗的边缘维数 $d^* = 6$.

Toulouse 稍稍建议：$d^* = 6$ 作为逾渗的边缘维数是一个"并非不合理的猜想". Toulouse 的这一美妙观念以后被 Kirkpatrick (1976) 在对高维逾渗的一个著名的计算机研究中清楚地得到肯定. 我们已经几次强调过蒙特卡罗计算机模拟在逾渗理论中所起的重要作用. 实际上怎么估计也不算过分. 对于这类"计算机实验"，高于 3 的维数并无特别困难，也就是说，除了通常涉及到的诸如机器的速度、内存，当然还有花费以外，并无其它特别的问题. (注意，Kirkpatrick 是在国际商业机器公司即 IBM 完成这项工作的，当然在那里上述问题没有其它地方严重.) Kirkpatrick 分析了从 $d = 2$ 到 $d = 6$ 简立方点阵上座逾渗过程在阈值附近所观察到的行为，证明了临界指数确实在 $d = 6$ 时达到平均场值. 这就肯定了逾渗的边缘维数 $d^* = 6$，并进一步加强了逾渗与二级相变理论的相似性.

至此，读者对非整数维数应该是相当熟悉了. 这样的推广开始觉得奇怪，实际上是不习惯的问题. (随后，也可能在相反方向走得太远，认为这种推广是当然的.) 在凝聚态物理中，把维数作为连续变量最重要的应用之一是作为相变理论中的展开参量. 这种方法需借助于上面讨论过的边缘维数，基本上是某种形式的微扰论.

开拓性的工作是 1972 年 Wilson 与 Fisher 的文章，他们称之为“3.99 维空间中的临界指数”．对于磁相变，临界指数的问题对 $d^*=4$ 已经解决，因为这时平均场理论适用．如果我们感兴趣的是 d 维(比如说 $d=3$)，则可以从已知的 $d=4$ 作为出发点，用$(4-d)$作为展开参量，求出其幂级数展式．计算这样的展开所采用的方法称为重正化群理论(见 § 4.8)，当$(4-d)$是小量时近似成立．

这个方法称为“ε 展开”，ε 系指小参量 $\varepsilon=d^*-d$．该方法已用于逾渗，这时 $\varepsilon=6-d$．对于逾渗过程，物理上实际的维数为 $d=3$ 和 $d=2$，离开“已经有解的”维数($d^*=6$)比磁相变情形($d^*=4$)要远得多．这正是为什么三维与二维逾渗的临界指数明显地偏离其平均场值(见表 4.3)，而磁相变相应的临界指数对其平均场值的偏离则小得多．

我们已经叙述了普适性这一统一的概念．表 4.3 介绍和列出了逾渗的临界指数，即 β，t，γ，ν，τ 与 f．普适性系指一个给定的指数值可以用于描写阈值附近的行为，对于所有形式的点阵上的一切座逾渗或键逾渗过程均适用，只要维数一定．另一方面，描写临界指数之间关系的标度律(方程(4.17)就是一个很好的例子)具有比临界指数本身更普适的性质，因为它们甚至适用于不同的维数．标度律表现出高度的普适性，一个极好的例证是方程(4.17)；它对表 4.3 中全部 6 组(β，γ，ν，d)值，即包括逾渗也包括磁性，均成立(在实验误差范围内)．尽管逾渗与磁性属于不同的普适类，并且有不同的临界指数，但仍有相同的标度律．

我们现在要从方程(4.17)的 Josephson 标度律所概括的高度普适性，转到另一极端，即讨论临界点的**位置** p_c．逾渗阈值是彻底非普适的，它是逾渗现象极重要的参量，它与局部结构的关系将在下节讨论．这里，作为本节的结束，让我们说明一下图 4.8．

图 4.8 中的 x 轴代表维数 d，y 轴分别代表本节所引入的各逾渗临界指数值(只有 ϕ_c 不是临界指数，而是将在 § 4.7 中讨论的一

种不同类型的维数不变量)。图中有三点值得注意:

1. 所画的每一个量对一定的维数有确定的值(维数不变性,这是普适性的一个方面);

2. 从 $d = 2$ 到 $d = 6$ 显示出系统性的变化;

3. 当 $d \geqslant 6$ 时,对于逾渗的临界指数,平均场理论是"严格的"。

图中的黑点是根据实验,平滑曲线则是按照把维数当作连续变数的概念而连成的。

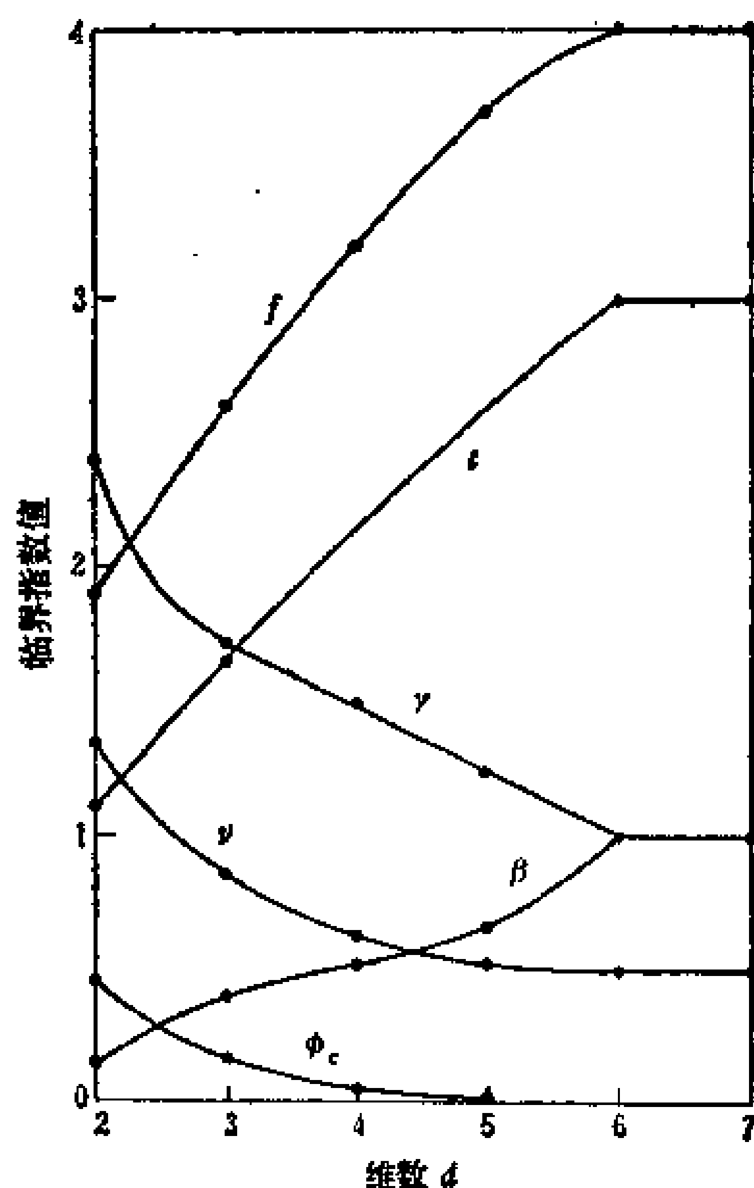


图 4.8 逾渗的临界指数与维数的关系. 指数 β, γ, ν, f 与 t 的意义由表 4.3 定义; ϕ_c 为 § 4.7 中的临界分数体积.

§ 4.6 树、凝胶和平均场

图 4.9 显示了四种最基本的二维点阵：三角形，正方形，Kagomé，和蜂房形，以及它们相应的逾渗阈值．（图中的第五种结构是 Bethe 点阵的一部分，下面将简单讨论到．）所有这些都是"规则的"点阵，每一点阵座都有相同的配位数 z．它们也都有极对称的结构，每一个点阵座（或键）等价于另一个点阵座（或键）．由于这些点阵具有高度的对称性和简单性，因而在几种情况下才可能解析地导出其阈值的精确值．已经精确知道的 p_c 值在图 4.9 中已给出，它们分别对应四种重要点阵的下列情形：三角形，正方形和蜂房形点阵上的逾渗，以及三角形与 Kagomé 点阵上的座逾渗．这五个临界浓度值中有两个为 $p_c=1/2$，第 3 个是方程 $3p_c-p_c^3=1$ 的解，另两个与第 3 个解是互补的，即 $p_c'=1-p_c$．

这里不准备介绍推导上述严格值所用的详细论证过程，因为这些方法不能推广到对称性较低的点阵．此外，对三维或更高维，尚无 p_c 的严格结果．不过，推导这四种二维点阵 p_c 值所涉及的推理的一般方法，可以借助于巧妙地应用一个电学网络装置给予很好的说明，这是 Thouless 在 1979 年所提出的．在二维点阵的推导中，其基本思想是应用在一对点阵之间的特殊的对应关系——对偶性．图 2.10 曾显示了三角形和蜂房形点阵之间的对偶性关系；两个点阵相互是对偶的，倘若一个点阵的座、键和元胞可以一一对应地映射到另一个的座、键和元胞．正方形点阵的对偶点阵是另一个正方形点阵，这种自偶性是现在要概略介绍的论证的关键．

考虑排成正方形点阵的一个电阻网络，每一条键的位置上放一个导体，其电导率或为零（理想绝缘体）或为 1（正常导体）或为无穷大（超导体）．（在 § 4.8 中将介绍这种三种组元的情形，它相

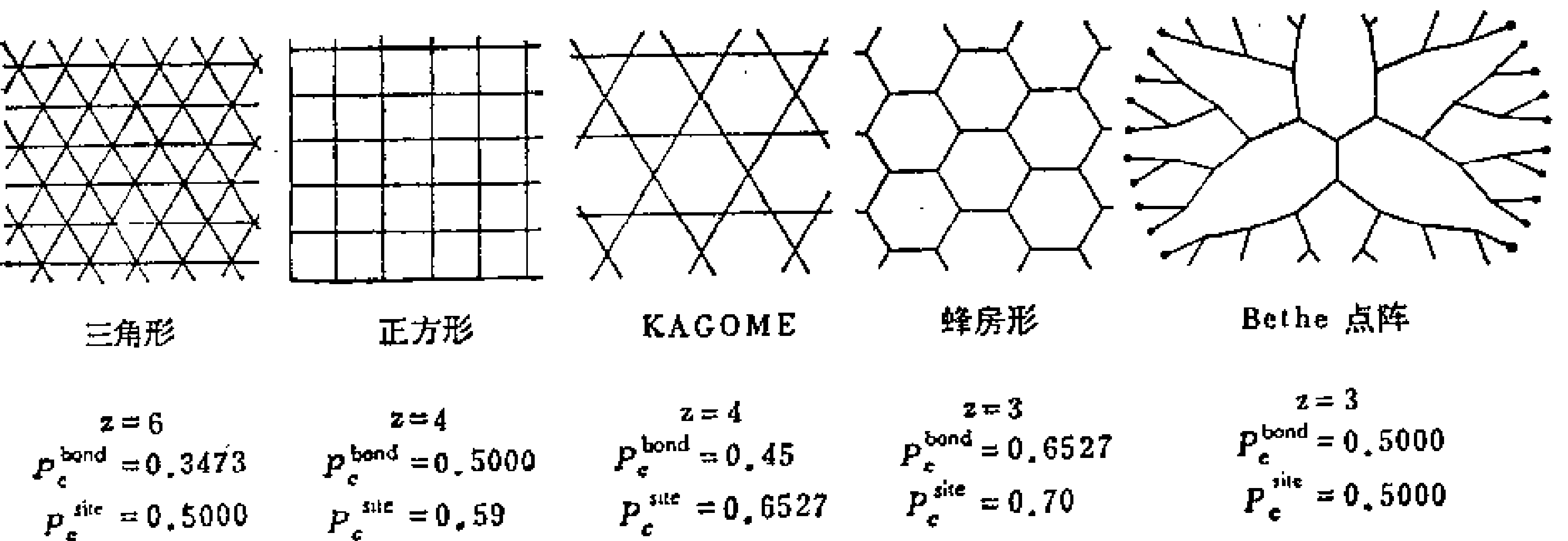


图 4.9　四种二维点阵及其逾渗阈值．同时还画出了配位数为 3 的 Bethe 点阵，其维数实际为无穷大．

应于多色逾渗问题)。对于这样一个平面的电阻网络,可以构造出它的一个对偶电阻网络:每一条键的电导率代以其对偶键的电导率,后者取成原来电导率的倒数。这个变换将原来的点阵转换成其对偶点阵,电元件的变换为:绝缘体变为超导体,超导体变为绝缘体,单元导体仍变为单元导体。可以证明(见 Stanley, 1977),对偶网络的电导率等于原网络电导率的倒数。现在设有一正方形点阵的无规电阻网络,令某一键的位置出现单元导体的概率为 p,出现绝缘体或超导体的概率均为 $(1-p)/2$。由于正方形点阵是自偶的,又因电元件的成分不变,故变换后的网络与原网络宏观上是不可分辨的。既然对偶网络的电导率等于原网络电导率的倒数,因此,所描述的这个网络的电导率必为 1。

回过头来看一下图 4.1,它曾用来说明被"拿剪刀的疯汉"不断进行破坏的电阻网络。在破坏过程中,疯汉实际上相当于用绝缘体取代导体。因此使网络的电导率减低。上面刚刚证明的结果表明,持剪刀的疯汉对系统电导率所产生的影响,可以由第二个疯汉完全抵消,后者随机地用超导体代换单元导体,其代换速率与持剪刀的疯汉用绝缘体代换单元导体的速率相同。

在扩充了无规网络的概念到包含超导单元以后,不妨暂且看一下由正常电导和超导体所组成的无规网络的电导率对成分的曲线。它不像图 4.5 中的 $\sigma(p)$ 曲线,而像 $s_{av}(p)$ 和 $l_{av}(p)$ 曲线。从全部键为正常导体($p=0$)时的有限电导率出发,随着某些键变成超导体($p>0$),电导率将增加。当超导体的百分率超过 p_c 时,电导率变为无穷大,这时超导体连成逾渗通路。根据上面所叙述的关于互为对偶的一对电阻网络的倒易性定理,立即得出当 $p\to p_c$时,描写正常导体与超导体组成的电阻网络电导率发散行为的临界指数:至少在二维情形,该指数为 $-t$。

表 4.4 列出了已知其 p_c 值的点阵的清单。第三、四列分别给出了键逾渗与座逾渗的浓度阈值,浏览一下这些数据显然得到一

个主要信息，即 p_c 对不同点阵有很大的不同，亦即 p_c 对局部结构是很敏感的。对于表中所列举的二维点阵，p_c 值的范围从 0.35 到 0.70；对于三维点阵，从 0.12 到 0.43。正如前面已强调的，逾渗阈值决非维数不变量。

表 4.4 中可以清楚地看出规则的变化。表中列出的配位数 z，是点阵本身联结性的量度，不难看出，联结性的增加与 p_c 的减少

表 4.4 不同点阵上的键逾渗与座逾渗的临界浓度：p_c^{bond} 与 p_c^{site}

维数 d	点阵或结构	p_c^{bond}	p_c^{site}	配位数 z	填充因子 v	zp_c^{bond}①	$vp_c^{site}=\phi_c$①
1	链	1	1	2	1	2	1
2	三角形	0.3473	0.5000	6	0.9069	2.08	0.45
2	正方形	0.5000	0.593	4	0.7854	2.00	0.47
2	Kagomé	0.45	0.6527	4	0.6802	1.80	0.44
2	蜂房形	0.6527	0.698	3	0.6046	1.96	0.42
						2.0±0.2	0.45±0.03
3	面心立方	0.119	0.198	12	0.7405	1.43	0.147
3	体心立方	0.179	0.245	8	0.6802	1.43	0.167
3	简立方	0.247	0.311	6	0.5236	1.48	0.163
3	金刚石	0.388	0.428	4	0.3401	1.55	0.146
3	无规密堆积		[0.27]②		0.637[0.6]②		[0.16]②
		同左	同左	同左	同左	1.55±0.1	0.16±0.02
4	简立方	0.160	0.197	8	0.3084	1.3	0.061
4	面心立方		0.098	24	0.6169		0.060
5	简立方	0.118	0.141	10	0.1645	1.2	0.023
5	面心立方		0.054	40	0.4653		0.025
6	简立方	0.094	0.107	12	0.0807	1.1	0.009

注 ①最后两列代表两个近似的维数不变量，对于统一不同点阵的阈值数据有用。

②结果来自图 4.13 所示类型的实验。

有联系：点阵的联结性越高，形成无穷大集团所需之[已]占座(或联键)的浓度越低．类似地，由于较高维数下的点阵比较低维数的有更高的联结性，故随 d 的增加，p_c 有减小的趋势．

表 4.4 显示的另一要点是，键逾渗比座逾渗容易发生，即对于一定的点阵，$p_c^{\text{bond}} < p_c^{\text{site}}$．为了说明其原因，可利用图 4.9 所示的正方形点阵．在此点阵上，一个点阵座有**四**个相邻的点阵座，而一条键却连着**六**条相邻的键．一般而言，当一个点阵座有 z 个最近邻点阵座时，一条键则有 $2(z-1)$条最近邻键．以这种方式，一定的点阵对键过程可以比对座过程提供更多的联结性，这就是为什么键逾渗比座逾渗"更容易"．

$p_c^{\text{bond}} < p_c^{\text{site}}$ 的说法对于表 4.4 第一行的情况不成立，这里两阈值相等．但这一例外没有多少兴趣，因为一维点阵(为了完全才列在表中)没有逾渗(由于 $p_c = 1$)．比较有意义的是图 4.9 右端所给出的 $p_c^{\text{bond}} = p_c^{\text{site}}$ 的情形．在讨论这种情形前，先说明一下表中的其它内容．对于 3 维最后一行的是无规密堆积点阵的结果，它和 $d > 3$ 的另 5 行将在下节讨论．表的最右边三列涉及试图寻找**近似**的维数不变量("**近**似不变量")，它们与逾渗阈值的位置有关，亦将在 § 4.7 中讨论．

图 4.9 右端所示的结构代表被称为 Bethe **点阵**的一类无穷网络的一部分．图中所示的有限部分是 Cayley **树**的一个例子，后者是一种**不包含封闭迴路**(无循环或圈)的图形．Bethe 点阵则定义为无穷大的、规则的 Cayley 树．

Bethe 点阵不是常规意义下的点阵．显然它不具有周期性，但这点不重要．第三章中的连续无规网络也不是周期性的，但它们是统计上非常确定的点阵，具有在**大尺度上均匀**的这一关键性的性质(宏观均匀性)．Bethe 点阵没有这种物理上很重要的宏观均匀性，但它具有引人注意的结构形式．由于不允许有封闭迴路，使得结构扩展时，其密度将无限增大．图 4.9 所示的二维 $z = 3$ 的

Bethe 点阵的一小部分，已经显示出边界处相当拥挤。（第二章对构造连续无规网络提出一组要求，其中之一是要求当点阵扩大时，表面悬空键的密度保持不变．对于 Bethe 点阵，表面密度不仅不是常数，而且无限增长！）

若把 Bethe 点阵放在较高维数的空间里，则拥挤的问题可以减轻，但**不能消除**． 三维 Bethe 点阵的密度也随其大小的增加而发散，就像复现于图 4.10 的画所显示的那样．（Marianne Lehmann 幽雅的墨水画——冬树，实际上极好地对应于 $z=3$ 的 Cayley 树结构．）就一定的拥挤程度而言，三维要比二维在较大的样品大小下达到，但问题只不过是推迟发生，而并不是消除．类似地，在更高维空间中，不能容忍的高密度的区域被进一步推后（推迟了马尔

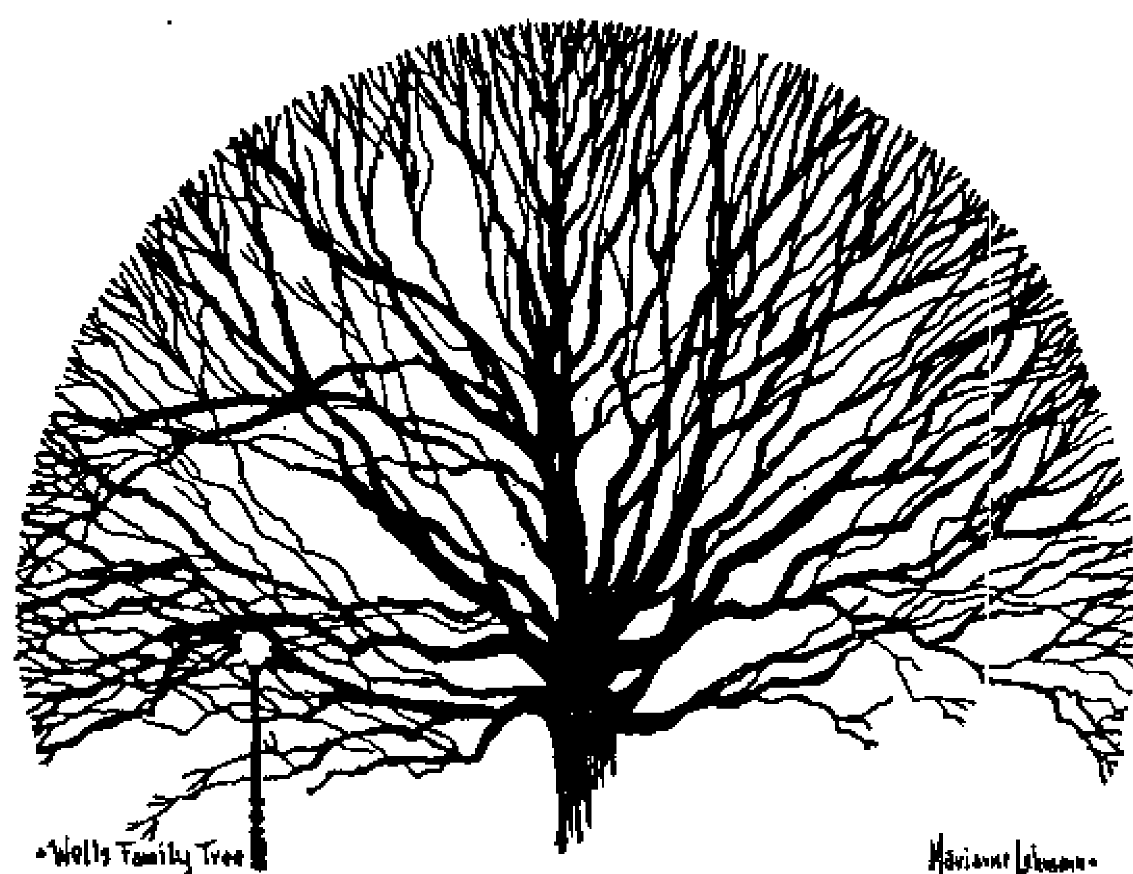


图 4.10 "Wells 家族树"（Marianne Lehmann 作）

萨斯的灾难），但最终分支过程将"充满"可资利用的空间．这种密

度的无界性在**任何**有限 d 维空间中都将始终保持，因为半径为 r 的树的分枝数随 r 按指数增长，而可资利用的空间按 r^d 增长。数学上可以表述为：一个 Bethe 点阵"不能装入任何有限维空间中"。

根据上述分析，可以得出结论：Bethe 点阵可以合理地认为等价于**无穷维空间**中的一个常规点阵。如果是这样的话，那么应用相变理论的推理以及上节的讨论，即可得出在 Bethe 点阵上的逾渗过程等价于逾渗过程的**平均场行为**。因而确定这一行为就变得有兴趣了。值得高兴的是，结果表明，不存在封闭迴路使问题极大地简化（任何两点仅由一条路连接）；对于 Bethe 点阵，有可能导出确定 p_c 与 $P(p)$ 的明确的方程式。

尽管 Bethe 点阵有其表观特殊性，实际上它是描述相当熟悉的一些现象（例如链式反应，雪崩）的一种自然的几何模型，这些现象统称为**级联过程**。相信了这一点，几乎"查看一下"就可以写出逾渗阈值。设想有一类生物，每一单体在其生命阶段可产生两个后代，令每一个后代存活到足以再生产它的一个子代的概率为 p。若 $p < 1/2$，则这种生物将消亡，因为每一亲本产生的后代平均数 $(=2p)$ 小于 1。若 $p > 1/2$，则这种生物能生存下去，因为单个个体产生不消亡的子代的概率不为零。这些陈述解决了 $z = 3$ 的 Bethe 点阵的 p_c。因为，一个活的个体相应于一条联键，存活到能再生的子代的数目（对本例是 0，1，或 2）相应于出现在下一分叉点的联键数。永存的代相应于无穷大集团。本质上相同的类比也适用于座逾渗。

具有坐标 z 的 Bethe 点阵，每一分叉点有 $(z-1)$ 个独立延续的机会（延续是完全独立的，因为不同的叉路永不相交。通常的点阵没有这一极强的简化，闭合迴路的存在将导至无数的交叉）。为了实现延续性（实现逾渗过程的要求），每一分叉点的平均延续数应大于 1，即 $(z-1)p > 1$。这条件对键逾渗和座逾渗同样适

用．由此，普遍地说，配位数为 z 的 Bethe 点阵，其逾渗阈值为 $p_c=1/(z-1)$．这个结果的更正式的（但较少启发性的）证明包含在下面对整个逾渗概率 $P(p)$ 的推导中．

设想沿着配位数为 z 的 Bethe 点阵的一条联键组成的通路，达到了某一顶点（座），而对着 $(z-1)$ 条新的键，每一条是一个分支的头．令 $R(p)$ 代表一个分支是有限大小（亦即有死端）的概率．一个分支是有限的，或者其第一条键就是断键（发生的概率为 $1-p$），或者其第一条键是联键（概率为 p），然而第一条键的远的一端出发的**所有** $z-1$ 个分支都是死端的．但 $z-1$ 个独立分支都是有限大小的，后一事件的概率为 R^{z-1}．于是

$$R=1-p+pR^{z-1}. \tag{4.18}$$

方程(4.18)决定了 $R(p)$．它也决定了 p_c（对于希望有比前面已给出的更为正式的论证的读者）．若 $p<1/(z-1)$，$R=1$ 是方程(4.18)最小的正根．$R=1$ 的意思是：**不可能**找到一个**不是**有限的分支，也就是说没有逾渗．若 $p>1/(z-1)$，方程(4.18)有小于 1 的正根，因而允许逾渗发生．因此，证明了 $(z-1)^{-1}$ 就是逾渗阈值．

我们希望知道 $P(p)$，它代表任选的一条键属于无穷大集团的概率．显然，若要任选的一条键属于无穷大集团，这条键必须是联键（概率为 p），而且从这条键的两端向外引出的分支中，**至少有一**个是无穷的．注意到向外的分支共有 $2(z-1)$ 条，全部是有限的概率为 R^{2z-2}．由此，至少一条向外的键是无界的概率为 $(1-R^{2z-2})$．最后，逾渗概率由下式给出

$$P(p)=p(1-R^{2z-2}). \tag{4.19}$$

由方程(4.18)求得 $R(p)$，即可由上式确定 $P(p)$．

为了具体起见，考虑最简单的 Bethe 点阵，即图 4.9 所示的 $z=3$ 的情形（$z=2$ 相应于线性链，其 $p_c=(z-1)^{-1}=1$，这是没有逾渗的情形）．这时，方程(4.18)化为二次方程，对 $p>p_c=1/2$，

其解为 $R=(1-p)/p$。将此 R 代入(4.19)，即得 $p>1/2$ 时的逾渗概率为

$$P(p)=p(1-R^4)=p[1-(1-p)^4p^{-4}].$$

由这个例子所得到的封闭形式的解可以看出，$P(p)$ 从零开始上升，在 $p=p_c$ 处有有限斜率。按 $P\sim(p-p_c)^\beta$，相当于 $\beta=1$。这一结果对于树状结构的逾渗是普遍的，是指数 β 的平均场值，即表 4.3 第 6 列($d\geqslant 6$)所给出的值，该列中其它的指数亦是由这种"无穷维"的 Bethe 点阵所导出的。

Bethe 点阵上的座逾渗可以完全类似地分析。实际上，座逾渗下类似于 R 的量所满足的方程与键逾渗的方程(4.18)完全相同。由此表明，树状结构上的座逾渗过程的 p_c 实际上与键逾渗相同。然而，座逾渗情形下 $P(p)$ 的函数形式不同，因为与(4.19)类似的方程中，需要把幂次 $2z-2$（一条键的近邻键数）换成 z（一个点阵座的近邻点阵座数）。因此，座逾渗的逾渗概率与键逾渗不同，例如 $z=3$ 时为 $p[1-(1-p)^3p^{-3}]$。注意到在整个 $p_c<p<1$ 区域内，$P^{site}(p)<P^{bond}(p)$；虽然它们的逾渗阈值相等，但键逾渗比座逾渗"容易"的结论仍然成立。

这里值得停下来考查一下方程(4.18)的结构。当我们要找量 $R(p)$ 的表达式时（这是确定序参量 $P(p)$ 所必须完成的），我们发现方程(4.18)的右方也包含 R。这种自洽的结构是平均场理论的特征。例如这类隐式方程（(4.18)是极简单之一例）决定了磁相变平均场理论中的外斯分子场。

图 4.11 描绘了一类物理化学现象的一种理想化形式，它提供了逾渗诸概念之间相互影响的一个极好的媒介，最突出的是逾渗模型与其平均场的对应物（Bethe 点阵）之间，那一个更适合于描述一个微妙而复杂的实验情况。该图也代表了逾渗概念的一种应用，这一概念比 Hammersley 明确提出"逾渗问题"的表述大约早 15 年。这一历史现简述如下。

当亚硅酸钠（Na_2SiO_3）溶于水时，形成“水玻璃”，溶解可以认为是通过反应 $Na_2SiO_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 2NaOH + H_4SiO_4$。反应的第二个产物更适于写成 $Si(OH)_4$ 的形式，称为单硅酸，是一种四面体结构的分子：一个硅原子与四个联着（OH）根的键组成。为了画图方便，图 4.11 中已把 $Si(OH)_4$ 四面体用平面的正方形单元示意表出。在溶液中，两个单硅酸分子可以结合成一个更大的分子，由图 4.11 右上角表示。$Si(OH)_4$ 分子附近的两个 OH 根通过反应，放出一个水分子，形成一个 Si—O—Si 桥。（图 4.11 中未画出 H_2O 分子；水作为溶剂是存在的，并占据了图中所示的硅酸分子之间的“空的位置”。）

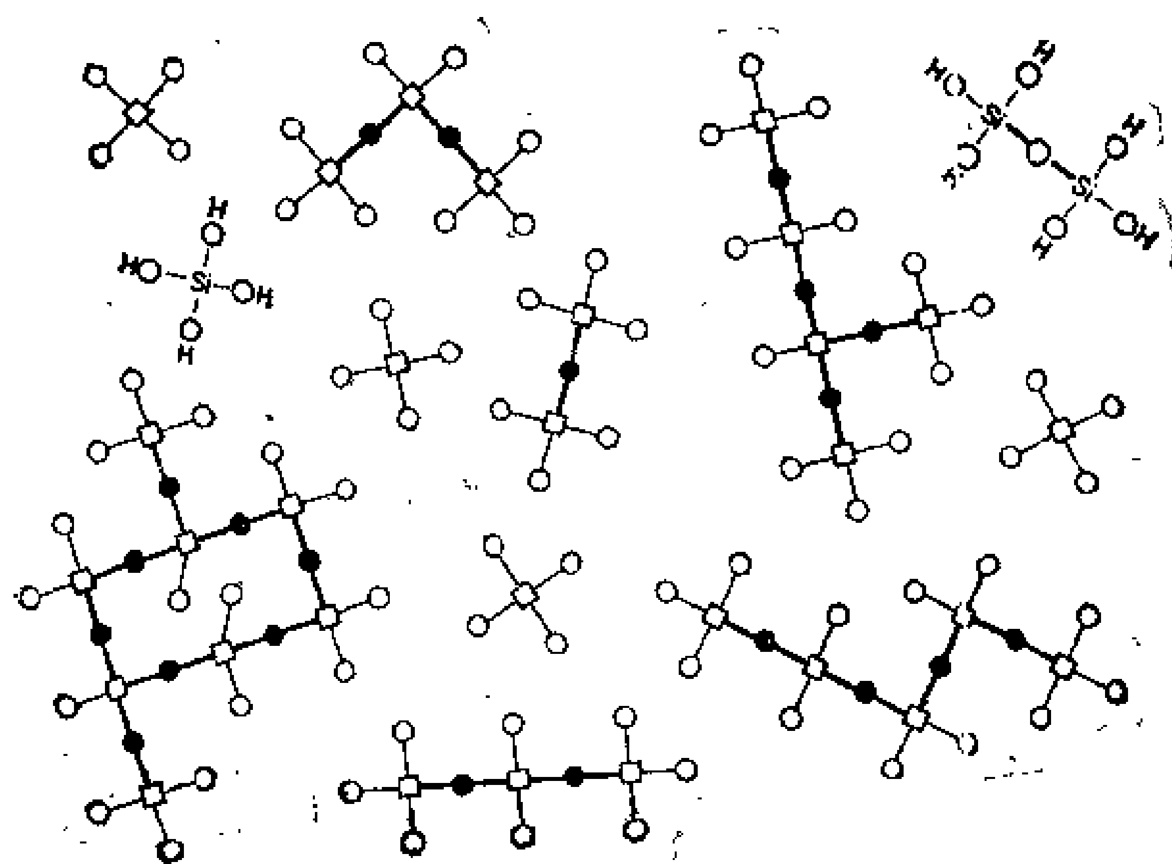


图 4.11　从初始含有 $Si(OH)_4$ 分子的溶液形成硅胶的聚合物反应的示意图

这种聚合物反应能持续进行，形成图中所示的更大的分子，每一个最初的 $Si(OH)_4$ “单体”可以形成多达四条的“反应键”，通

过氧桥联到其它单体分子上的硅原子．虽然现在知道实际的聚合过程要通过这些组元变为离子作为中间步骤，而不是不带电的硅酸分子的简单组合． 但是图 4.11 描绘的图象抓住了这一**凝结**现象的本质特征．由于硅氧键的稳定性，可以认为这一特殊的凝结过程基本上是不可逆的：一旦形成 Si—O—Si 跨越键，它就保持不变．

下一步会发生什么读者肯定已经猜到．当反应继续进行，形成更多的跨越键，出现越来越大的分子．最后，突然地在凝结过程的某一临界阶段，"无穷扩展的"分子出现了，这个巨分子的大小仅由发生反应的容器限制．这种宏观广延的三维网络状分子称为**凝胶巨分子**，它的形成过程称为**凝胶化**，其突然出现称为**溶胶-凝胶转变**或**凝胶化点**．**溶胶**一词适用于只有有限大小分子的溶液，而**凝胶**一词则适用于含有扩展网络的体系．

在溶胶相，只存在原子尺度的分子，这时的物质是相当常规的液体．当趋向溶胶-凝胶转变点时，其粘滞性增加，在接近转变点时大得无法测量，许多其它物理性质也同样有惊人的变化．在转变点以上，体系不再是液体，而以凝胶状态存在．这时，物质有抗切应力并像各向同性固体一样可以发生弹性形变．体系即不是常规的固体，也不是常规的液体；微观上它是扩展的、连续的固体组分（凝胶巨分子）和液体组分共存（在溶胶-凝胶转变点以上仍保留有一些溶胶，并与凝胶紧密混杂），这种复杂性使得要给凝胶一个清晰的定义有困难，关于这一点 Henisch (1970) 曾作过中肯的描述："凝胶，例如，曾被定义为是一个'半固态性质并富有液体的两组分体系'，不过人们不大可能对这一定义的严格图象感兴趣"．

对我们来说，基本要点是记住，凝胶尽管很复杂，显然含有固体成分，即由三维共价键框架组成的凝胶巨分子．其固态性体现在凝胶点的力学刚性．在转变点以上，刚性继续随跨越键的增加而增加．由上面所描述的特殊的凝结反应（亦见图 4.11）所形成的

物质称为水硅胶。由于溶剂仍然存在("膨胀的"凝胶)，物质中含有大量的水，故水硅胶是很软的固体，很容易用刀切. 当溶剂基本去除后("干"凝胶)，材料变为脆的固体，是一种熟悉的干燥剂，称为硅胶。

硅胶是一种非晶态固体，与熔融的硅差别不太大。它与§ 2.4.5 中介绍过的 SiO_2 连续无规网络结构不同，不是所有的氧都形成桥(Si—O—Si)，而是有许多形成氢氧基的死端(Si—OH)。此外，显然硅胶远不如硅稠密，它有许多孔(这一性质对于把干燥的硅胶用作催化剂很重要)，孔的直径量级为 20—100 Å，想象硅胶结构的一种方式是把它看成是一种高度稀薄的，松散联结的连续无规网络。(在某种意义下介于熔融的硅与硅胶之间的一种有关的材料是 Vycor 玻璃，这是从最初为两相的硅酸硼玻璃除去可溶相以后形成的一种多孔玻璃，其孔比硅胶的粗，而且在孔的"空的空间"与周围的"大块材料"的海绵体之间有明显的区别。后者在结构上接近标准的、稠密的 SiO_2 型的连续无规网络.)

为了描述硅胶的三维连续无规网络和溶融的硅之间的差别，一种方法是用他们相应的环统计学。显然，不管定量的细节如何，硅胶的低密度与细颗粒的微孔性表明它的网络结构与 SiO_2 玻璃相比必定缺少小环。

早在 1963 年 Frisch 与 Hammersley 就曾正确评价了逾渗与溶胶-凝胶转变之间的联系，不过第一次深入地分析见于 1976 年 de Gennes 与 Stauffer 的两篇独立的文章。表 4.5 给出了这一联系和说明。在凝胶化的那一栏中有几个词需要解释一下。联系到图 4.11，反应度(跨越键的概率 p)可以取成属于 Si—O—Si 桥的氧原子的百分数。凝胶百分数 G 是凝胶巨分子的分子量与体系的总分子量之比(体系的总分子量为凝胶巨分子的分子量加上所有其它溶胶分子的分子量)。G 是凝胶化转变中与逾渗概率 P 相似的量，正如在刚刚高于 p_c 处无穷大集团与有限集团共存一样，在

刚刚高于凝胶点，凝胶巨分子与保留的溶胶分子共存。作用度是一个化学名词，代表每一单体能够形成的反应键的数目，对于图 4.11 的例子这个数为 4。它类似于逾渗中的配位数 z。表中右边一栏的最后一条是需要讨论的关键内容。

表 4.5 渗逾作为凝胶化的一种模型

逾 渗	凝 胶 化
逾渗阈值	凝胶点
联键	形成的跨越化学键
键联结性概率 p	形成的跨越键的百分率(反应度)
有限集团	溶胶分子
平均集团大小 s_{av}	平均分子量
无穷大集团	凝胶巨分子
逾渗概率 P	凝胶百分率 G
配位数 z	作用度 z
电阻网络电导率	弹性剪切模量
Bethe 点阵近似	Flory-Stockmayer 理论

Flory-Stockmayer 理论(下称 FS 理论)是物理化学中描写溶胶-凝胶相变以及伴随发生的分子大小的分布的标准理论。它可追溯到 1941 年 Flory 以及 1943 年 Stockmayer 发表的一系列文章。该理论的基本假设是：凝胶化可以用分支过程来模拟。FS 理论本质上是**树枝状聚合**的理论。

图 4.12 取自 Flory 1941 年三篇文章的第一篇。它代表通过“三作用单体”($z=3$) 凝结而形成的可能的分子的骨架。我们马上认为这就是 $z=3$ 的 Bethe 点阵上许多种可能的键集团之一(比较图 4.12 与图 4.9(e))。FS 理论假定由反应单体产生的**所有**分子都有这种树状结构。Flory 把凝结反应表述为分支过程，为了建立定量的理论以解释“存在非常确定的凝胶化点……当分子之间的联键数超过某一临界值时它将发生”，他推导出临界“反应度”(在该点发生凝胶化转变)与反应单体的作用度 z 之间一个重要的

关系．这个重要关系实际上就是 $p_c=1/(z-1)$，在讨论配位数为 z 的 Bethe 点阵上的逾渗阈值时已经见到过．**Flory-Stockmayer 的凝胶化理论等价于在 Bethe 点阵上逾渗问题的严格解．**当然，

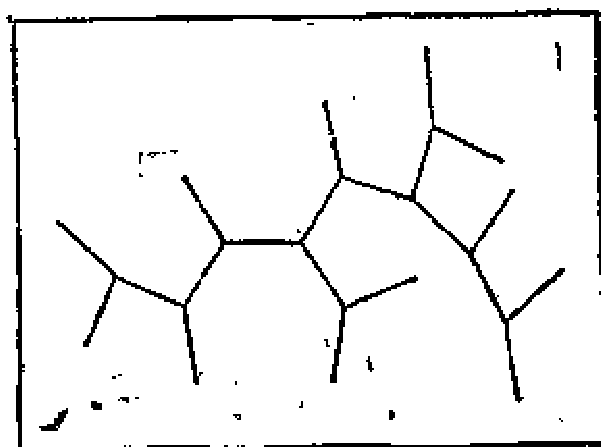


图 4.12 一个作用度为 3 的分支分子的示意图(根据 Flory 1941 年文章)

逾渗理论不是出现在 1941 年前后．然而，凝胶化实际上是逾渗概念对相变的最早的应用，远较 Hammersley 在 1956 年正式引入这个题目为早．物理学家或化学家为了解决手头的问题，往往从实用角度创造数学工具，这里是一个很好的例子．

凝胶化与逾渗之间的对应关系绝非偶然，请看一下下面这段话："我们寻找下述问题的答案：在什么条件下，这个结构中任意选出的一个单元属于无穷网络的一部分的概率是有限的？"显然，所引的问题是要找逾渗概率 $P(p)$．但实际上，这段话引自 Flory 1953 年著的关于聚合物化学的经典著作中凝胶化那一章的开始部分．

FS 理论有几方面是成功的．它预言了有一个尖锐的凝胶点，正如实验观察到的一样．它还预言了在凝胶点发生的临界反应度，其 FS 值 $p_c=1/(z-1)$与实验合理符合．刚好在凝胶点以前粘滞性非常陡的增加也得到了自然的解释，因为在这点按重量平均的分子量发散[对 Bethe 点阵，$s_{av}\sim(p_c-p)^{-1}$，如表 4.3 右

端所示],而已经知道粘滞性与平均分子量有密切关系。测量粘滞性作为反应度的函数所得之结果与图 4.5 中 $s_{av}(p)$曲线相似。

但是有一个明显的问题。我们已经看到，在 Bethe 点阵上的逾渗理论是平均场理论，它对低于 6 的维数不成立。考虑这个问题的一种办法是注意到对 Bethe 点阵上的逾渗，其分形维数是 4(对于 p_c 附近的大集团)，这个值已列于表 4.3 的右边。这说明当 $s\to\infty$时，大小为 s 的集团其半径 $l(s)$ 有 $l(s)\sim s^{1/4}$。在三维空间中，大集团的平均密度与 s 的关系为 $(s/l^3)\sim s^{1/4}$，即随 s 而无限增加！这一非物理的结果(对大集团密度将"爆炸")反映了无环结构中固有的过分拥挤问题。 在图 4.9(e) 和 4.10 中均可清楚看到不可避免的过分拥挤，图 4.12 则尚不明显。

因此，经典的 FS 理论可以认为是三维凝胶化的"唯一的"一个重要的一级近似。FS 理论的假设是**不存在封闭的环**。这个假设一方面使理论可以严格求解，另一方面也限制了理论的真实性及对实验的应用。 不允许有封闭的回路或闭合键环(图 4.11 的左下方有一个这样的环)在凝结反应的早期阶段可能不严重，但在后期阶段必定变得重要了。凝胶巨分子本身就是有大量环的**网络**结构，这也由观测到的刚性所证实。因此，经典理论中的这种树状结构本质上很难符合凝胶点附近或其上的凝胶化过程。

自动包括环的存在的一个凝胶化模型是三维点阵上的键逾渗，设点阵的每一个座由一单体占据，每一个单体有可能与其 z 个最近邻中的任一个发生反应(形成共价键)。

让我们比较一下经典 FS 模型与 $z=4$ 点阵上的键逾渗模型的一些对应的结果，$z=4$ 也正对应于图 4.11。定性地说，两个理论的预言是类似的，因为逾渗过程是构成这两个理论的基础。每一理论均预言存在尖锐的凝胶点；稍低于 p_c 时的发散的平均分子量(因而发散的粘滞性)；以及 p_c 以上不断增加的弹性刚性度。定量上，二者有一定的差别。首先，FS 模型的临界反应度为 $p_c=$

$1/(z-1)=1/3$. 取一金刚石结构作为三维配位数为 4 的点阵，考虑其上的键逾渗，得 $p_c=0.39$. 更重要的差别是临界指数. 按键逾渗理论，阈值附近凝胶百分率按 $(p-p_c)^{0.4}$ 增加，比起 FS 理论所预言的线性增长 $(p-p_c)^1$ 要快得多. 类似地，当趋于溶胶-凝胶转变点时平均分子量的发散，三维逾渗的结果也比 FS 模型的结果更快(比较表 4.3 中的 γ 值). 实验确定这些凝胶化临界指数非常困难，而且对于不同的预言，迄今尚无决定性的检验标准.

人们可以批评 Bethe 点阵逾渗模型，或者经典的 FS 凝胶理论作为物理模型的缺点，因为它们未能考虑当大分子结构形成时，无疑将出现的许多闭合环. 同样，三维点阵的逾渗模型也有它本身的问题. 更严重的是，在这个模型中溶剂分子在那里呢? 按照上面的说明，点阵逾渗模型实际上是一种**没有**溶剂的凝胶化模型. 一种考虑了溶剂分子的更真实的模型称为座-键逾渗模型(将在 § 4.8 讨论)，它是常规逾渗模型的一种推广，已经证明，座-键逾渗的临界指数与通常的逾渗相同.

当我们在前面引入逾渗与磁相变之间的类比时(见表 4.2)，注意到逾渗模型的电阻网络电导率 σ 与磁形式的弹性常数(即"交换偶强度"，适用于铁磁自旋波.)之间有一个对应关系. 那时曾答应提供一个 σ 与真正的**力学的**弹性常数之间的对应的例子. 现在条件成熟了. 虽然定性地说电导率与刚性之间的对应在讨论图 4.1 时就已清楚了(当**电导率变为零**时相应于力学构件**散架**)，但是定量地论证(下面将对凝胶给出)是 de Gennes 完成的(1976，1979). 在凝胶化过程中，对溶胶(液态)，弹性剪切模量为零；在溶胶-凝胶转变中开始增大；在凝胶相(固相)随跨越键数的增加而继续增加. 现在我们来证明，弹性模量作为跨越键浓度的函数的行为与图 4.5 所示的 $\sigma(p)$ 相同.

考虑点阵模型，令单体处于点阵座位置，并让最近邻点阵座之间的数学键中，有一定的百分率 $p(p>p_c^{\text{bond}})$ 的键对应于单体之

间的已形成的(已反应的)化学键。那么，这个凝胶网络的弹性能可以写成

$$E_{弹性}=\frac{1}{2}\sum_{i,j}k_{ij}(u_i-u_j)^2, \tag{4.20}$$

其中 u_i 表示单体 i 相对其平衡位置(即点阵座位置 i)的位移，k_{ij} 为键(ij)的力常数[为了使表达式简化，确定 u_i 的直角坐标分量的脚标已略去。式(4.20)的求和应理解为遍及三个坐标分量的求和]。若键(ij)是联结的(概率为 p)，则力常数 k_{ij} 取值 k；若键(ij)不联结(概率为 1-p)，则 k_{ij} 取为零。

对于处于平衡的单体 i，通过连接到其相邻的单体的键，作用于其上的力应抵消，即

$$\sum_{j}k_{ij}(u_i-u_j)=0。 \tag{4.21}$$

现在考虑与凝胶网络同构的另一电网络，令 g_{ij} 代表(ij)键的电导率，当对应的凝胶键的力常数 k_{ij} 取 k 时，g_{ij} 等于 g；当 $k_{ij}=0$ 时，g_{ij} 也等于零。当电网络外加一稳定电压时，每一节点 i 的平衡电势必满足克希霍夫定律，即无净电流流入节点 i：

$$\sum_{j}g_{ij}(v_i-v_j)=0。 \tag{4.22}$$

方程(4.21)与(4.22)的等价性给出了所求的在微观水平上的对应关系。宏观上，电网络的键电导率决定整个网络的电导率，同时凝胶网络的键弹性决定整个凝胶的弹性模量。

非晶态固体是各向同性的，只有两个独立的弹性模量。其一可选成压缩率或体积弹性模量的倒数 $B=-V(\partial P/\partial V)$，它量度了在流体静压力作用下反抗体积减小的弹性倔强度。另一个是剪切模量，它量度了反抗等容变形的倔强度，在解释上面所得到的结论时，必须记住在凝胶化的点阵逾渗模型中未考虑溶剂分子。低于凝胶点即处于溶胶相时，材料是液体，按定义其剪切模量为零，

但体积弹性模量是有限的，因为溶剂分子并不是可以无限压缩的。因此，电阻网络电导率实际上只能严格对应于剪切模量，即量度了反抗剪切的弹性僵强度，或反抗畸变的刚性程度。

因此，我们得出结论：凝胶的弹性剪切模量应依赖于已形成的跨越键的百分率，并与无规电阻网络的电导率对导电键的百分率的依赖关系完全相同，即其函数形式完全类似于图 4.5 的曲线 $\sigma(p)$：从凝胶点为零开始缓慢地增加。特别是在接近凝胶化阈值时，剪切模量应按 $(p-p_c)^t$ 的形式增加，其中 t 是表 4.3 中 $d=3$ 的电导率临界指数。关于**凝胶化的三维点阵逾渗理论的这一预言已确实为实验所证实**。还可以注意到，所观察到的弹性刚性度的缓慢增加与凝胶百分率的急骤上升之间的差别，和所对应的 $\sigma(p)$ 及 $P(p)$ 之间的差别的根源是相同的。属于凝胶巨分子的跨越键中，引至死端或悬空分子的那些对固体的剪切僵强度**没有**贡献。只有逾渗通路的主干(亦即**去除了全部**死端的键的无穷集团)提供了电阻网络中的电流通道，或力学网络情形的弹性刚性度。

至此，显然可以清楚看出，表 4.2 与表 4.5 所指出的联系或对应以及平行性或相似性，在帮助我们理解上是极为有启发的和有益的。当然，这种不同领域的相互映射本来是物理学中传统方法的一部分。逾渗提供了这种映射的特别好的例子。与磁相变的联系(表 4.2 已经赋予逾渗许多极美妙有力的方法(标度，普适性，重正化)，都是相变理论中常用的、类似地，逾渗与凝胶理论之间的对应关系又使后者得益于前者，比如得益于确定无规电阻网络的指数 t 的大量计算机模拟的结果。把上述的两两对应放在一起，通过逾渗又建立了磁相变与凝胶化相变的联系，从而也可以把诸如标度等相变理论的概念用于溶胶→凝胶转变。

按照 § 3.1.1. 引入的网络维数的概念，溶胶→凝胶转变可以看成是零维网络与三维网络之间的转变。在产生硅胶的凝胶化过程中，起始的液态包含像 $Si(OH)_4$ 这样的原子尺度（零维网络）分

子，而末态是固态，是相似于 SiO_2 无规网络（三维网络）的巨分子．这一零维至三维的特征伴随着三维中的逾渗过程．（一般说来，在 d 维空间中，在逾渗阈值，零维网络的单元可合并而形成 d 维联结网络．）还有另一类型的化学跨越成键过程称为硫化，本质上是一种一维→三维的联结性转变．

在硫化过程中，由单个的柔性的有机聚合物链组成的熔融体，通过跨越成键的作用，转变成单个的巨分子．这个过程很像凝胶化过程，唯一不同的是初始的结构单元是一维网络分子，而不是零维网络分子．化学上，原型的硫化过程涉及一种跨越成键机制，与图4.11所示的凝胶化的机制差别不很大：取代周期表中第IV列的硅的是聚合物碳氢链中的碳原子，图4.11中二度配位的桥氧中氧原子（周期表中第VI列）的作用由桥硫中的硫原子取代，桥硫由聚合物熔融体中一种含有硫原子的基团提供．链与链之间，C—S—C跨越键所起的作用对应于图4.11中单体与单体之间Si—O—Si跨越键的作用．

在键的主干的 N 个碳原子中，每一个都有一个机会（概率为 p）跨越成键，因此对于这个极不标准的逾渗问题，每一条链的有效配位数 z 等于 N．由于链很长，$N \gg 1$，即有效配位数极大，故环不重要，于是FS理论成立：$p_c = 1/(z-1) \approx 1/N$．当每一条链平均有一个跨越键时（等价于在级联过程中每一个亲本平均产生一个子本），临界跨越成键就发生．

上述结果（即长链集合有极小的 p_c）与硫属玻璃 $Se_{1-x-y}As_xGe_y$ 的结构有关．后者已在图3.7中示意画出．这种系统中，Ge与As原子实际上为Se原子链提供了跨越成键点，我们看到，只需要很低浓度（$x+y \approx N^{-1}$）的这种跨越成键原子，就可以把链"缝"在一起成为一个三维网络的巨分子．对于把这种材料用作光导材料而言（见第六章），这一点有重要的实际意义．

§4.7 连续区逾渗与临界分数体积

除了与许多不同类型的物理现象有联系以外，逾渗模型透彻明了，具有很大的教学价值．图4.13描绘了家庭式的实验，它已开始用于大学生的实验室作为一种示教装置以说明相变和临界现象的概念．典型的步骤如下．在一个大酒杯底放一个铝箔，联着电池的一极，将大小相同的塑料球和金属球混在一起倒入杯中，“摇一下”(按§2.4)以得到无规密堆积，用第二块皱皱巴巴的铝箔压在混合物的顶上，通过安培计联到电池的另一极．如果有电流的话，即由安培计测出并记下．

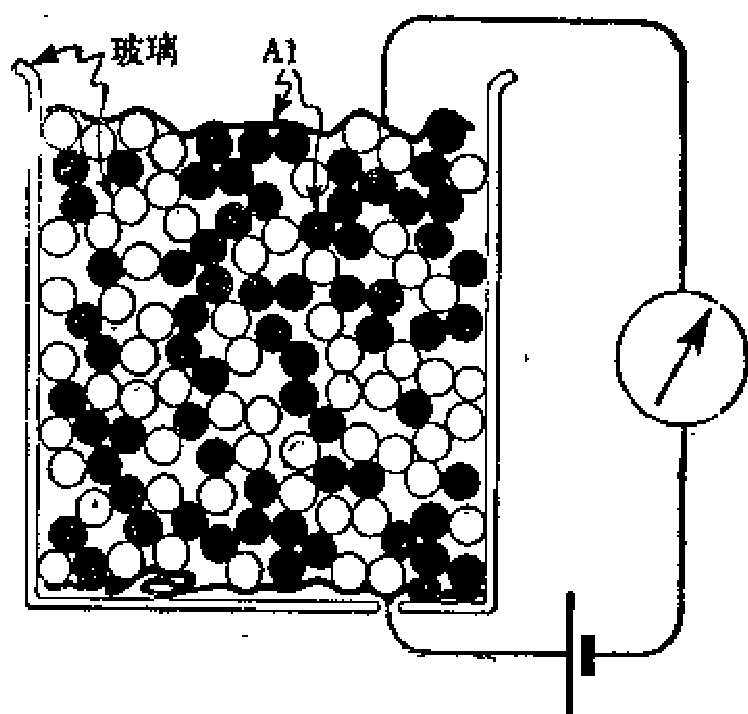


图4.13　Fitzpatrick, Malt 和 Spaepen (1974) 完成的实验，已成为哈佛大学一年级物理实验的题目．这一简单装置中同时显示了几方面的内容，包括无规密堆积、逾渗和无规电阻网络．

上述实验将电流值 I 与确定系统成分的另一个数联系起来，这里的系统是指导电的(金属)球与非导电的(塑料)球的混合物．

令杯中金属球的百分比作为成分参数 p，上面的实验就确定了电流值与相应的成分，比如说 I_1 与 p_1。将杯子倒空，重新装入成分为 p_2 的两种球(金属加塑料)的混合物，测得相应的电流 I_2。不断改变成分 p，重复进行一系列这样的测量，得到函数 $I(p)$。现在要问：函数 $I(p)$的形式是什么样的，特别是分开有电流与没有电流的临界成分是什么——能维持穿过杯子的导电金属球的最小百分数是多少？

图 4.13 的实验同时结合了几个不同的方面：无规电阻网络，逾渗，以及**一种基本的拓扑无序结构**。我们认得这种特殊形式的拓扑无序，即球在杯中的放置具有无规密堆积结构，这是第二章中讨论非晶态金属的原子尺度结构时描述过的。拓扑无序的这方面性质极为重要，它把这种逾渗过程与迄今讨论过的所有其它逾渗过程区分开来。

对于常规的点阵上的逾渗，作为讨论出发点的结构是最规则的几何对象——周期性点阵。无序的引入是通过对这样一个点阵座或键**加上**一个随机指定的二态性(占据的或空的，联结的或不联结的)。这种两种方式的统计变量，加在规则的几何结构上，导至一种随机几何情况。(顺便说一下，**随机几何学**一词至少可追溯到1963 年 Frisch 与 Hammersley 关于逾渗的一篇总结。)但是，图4.13 描述的情况代表一种**更高程度的随机几何学**，因为无序产生的统计变量(金属或绝缘体)被叠加在本身是拓扑无序的结构上。

假如图 4.13 中的球不是按无规密堆积，例如是按面心立方晶体结构安置，那么，关于电流流通的临界成分(金属球的百分比)的答案可以从表 4.4 的第 4 列挑出，即 $p_c^{site}(fcc) = 0.198$。但是，怎样处理在像无规密堆积这样的非结晶形点阵上类似的座逾渗问题呢？或者如何处理根本无点阵可言的情形呢？解决这个问题的一个实用方法与 Scher 和 Zallen 1970 年引进的一种随机的几何结构有关，后来称为**座逾渗的临界分数体积**。

临界分数体积的概念最简单的定义是通过一个特例. 图 4.14 显示了一个二维蜂房形点阵的座逾渗. 以每一点阵座为中心画一个圆,其半径等于最近邻间距之半. 图中用空心圆包围空座,阴影圆包围[已]占座, [已]占座形成的集团用联结相邻[已]占座的粗线表示. 令 p 表示图 4.14 中阴影圆的百分比, 分数体积 ϕ 定义成阴影圆所占据的**空间的百分比**. ϕ 与 p 之间的关系由简单几何学决定: $\phi = vp$, 其中 v 为点阵的填充因子, 即图 4.14 中所有的圆所占据的空间的百分比. 在逾渗阈值处相应的 ϕ 值即临界分数体积 ϕ_c: $\phi_c = vp_c^{site}$.

对于图 4.14 的二维例子, 分数体积当然就是分数面积. "分数体积"一词应按问题的维数适当地解释(也可以用"空间百分率"或"分数容积",以避免把概念局限于三维,但这些词不如分数体积清楚). 一般地说, 对于 d 维的简单点阵 j(在仅考虑最近邻的联结下), 临界分数体积为 $\phi_c(j,d) = v(j,d)\, p_c(j, d)$,其中 $p_c(j,d)$ 是座逾渗阈值, $v(j, d)$ 为点阵的填充因子, 它代表中心在点阵座上、大小相同、彼此接触但不重叠的 d 维球所占据的体积百分比.

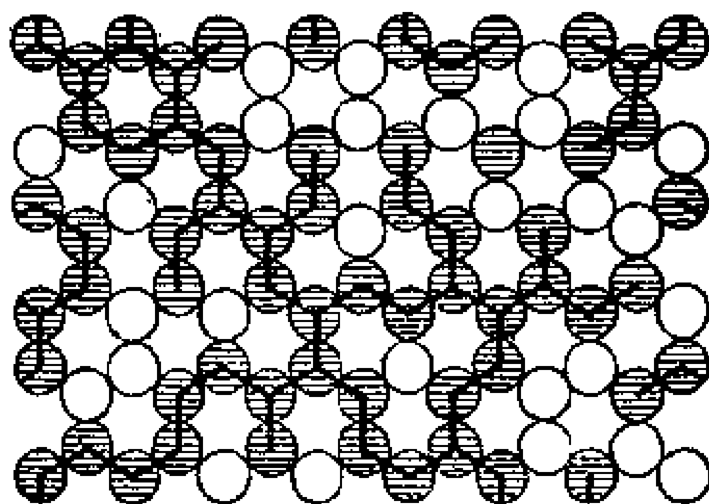


图 4.14 逾渗的临界分数体积概念的说明: 二维蜂房形点阵, 阴影的圆表示[已]占座, 空心圆表示空座, 联结集团由联结的粗线表示 (Scher 与 Zallen, 1970).

到现在为止，对于任意给定的点阵上的座逾渗，所有我们已经作的不过是把逾渗阈值从点的临界占据概率 p_c 转变成临界分数体积 ϕ_c。这样做我们得到了什么呢？比较一下表 4.4 中第四列与第八列的各种二维和三维点阵的 p_c 与 ϕ_c 值，就可以看出上述结果的好处。p_c 对不同点阵的可变性（"非普适性"）前已注意到，而我们却发现，对同一维数的不同点阵，ϕ_c **是对点阵结构很不敏感的量**。按前面的符号，即有 $v(j, d)p_c(j, d) \approx \phi_c(d)$，亦即标志点阵的指标 j 可以去掉，或者说 ϕ_c 与 j 无关是很好的近似。

临界分数体积**对座逾渗过程的阈值是近似维数不变量**，因而是一个极有价值的量，有各式各样的应用，其中之一是图 4.13 的实验，现在可以回答前面提出的问题了。对于这种实验的无规堆积，填充因子 v 接近 0.60（稍低于第二章中讨论过的最佳无规密堆积值 0.637）。利用 $\phi_c(d = 3) = 0.16$ 及 $v = 0.6$，我们得到 $p_c = 0.27$，表明当混合物中金属球的百分数超过 27% 时，电流开始出现。这正是实验所观察到的。在此阈值以上，电流对成分的变化类似于图 4.5 的曲线 $\sigma(p)$。

有一类固体提供了与图 4.13 基本情况相应的微观对应物，通常在低温下制备成薄膜形式，它是在稀有气体元素固体中碱金属原子以原子形式弥散而形成的混合物，如 Rb_xKr_{1-x} 和 Cs_xXe_{1-x}。这些合金的行为使它们成了"原子尺度逾渗过程的范例"（见 Phelps 与 Flynn，1976）。在这些固体中，在保持碱金属原子分数体积为 16%（$=\phi_c$）的情况下，当改变成分即改变碱金属原子的比例（x）时，将发生绝缘体→金属转变。

许多宏观的两相系也由逾渗的临界分数体积所控制。一个例子是把光导材料混到绝缘的"粘着剂"中，要使混合物有光导性，光导材料的量需有一定的比例。另一个例子是将 Nb_3Sn 丝嵌在铜线里组成的无序系统，要使它发生正常→超导转变，Nb_3Sn 丝要有确定的比例。在这类系统中，随机几何学类似图 4.16（读者可先大

致着一下该图)，其特征可以表述成**在连续区上的逾渗**，我们很快就会讨论到.

对于三维情形，图 4.15(a)给出了 ϕ_c 的经验根据，而表 4.4 最后一列则给出相应的数值，显示 vp_c^{site} 的近似不变性。图 4.15(a)是按座逾渗阈值的倒数 p_c^{-1} 对点阵的堆积百分数或填充因子 v 作

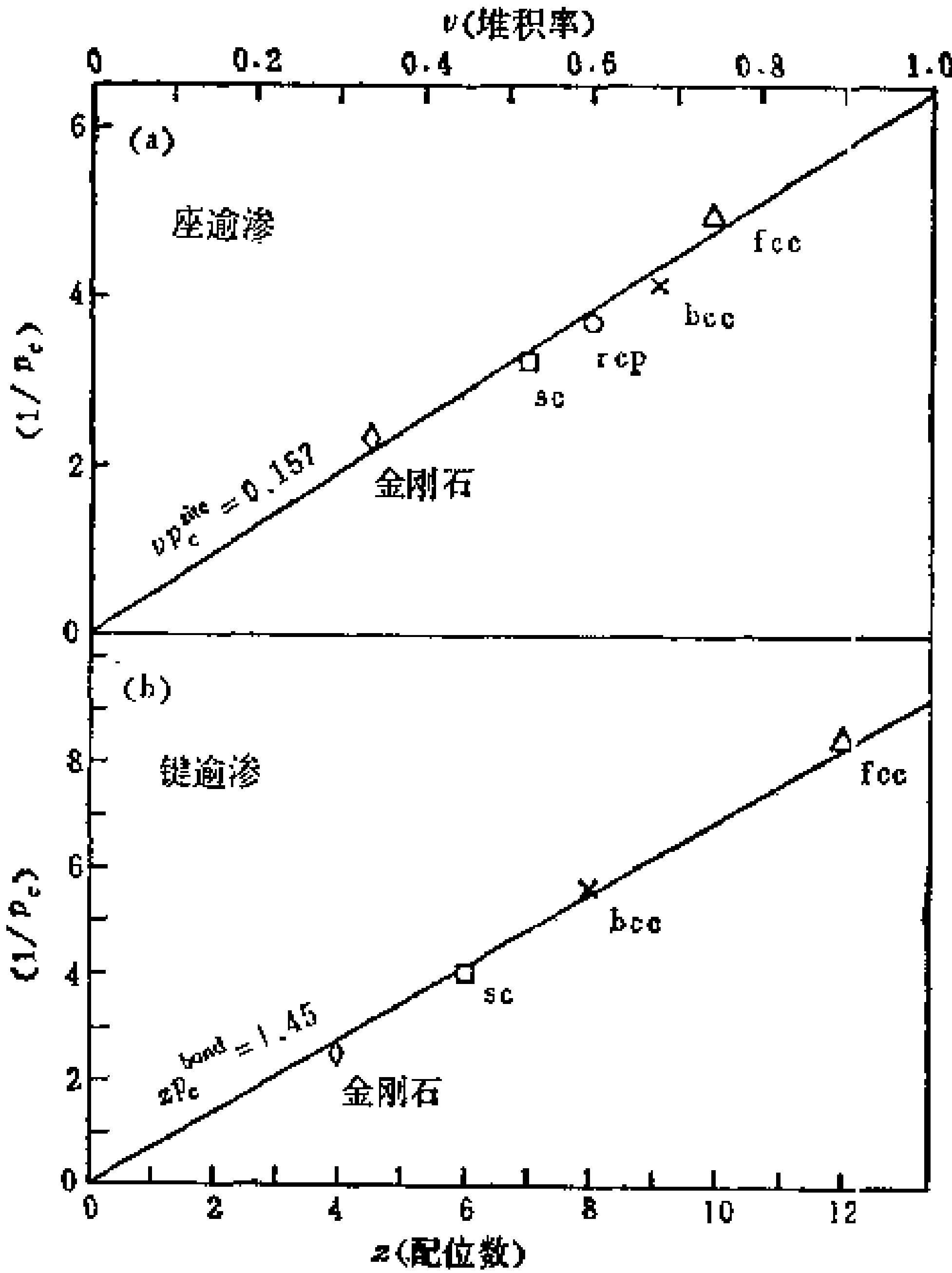


图 4.15 对不同的三维结构，逾渗阈值和点阵联结性之间的两个经验关系：(a) 座逾渗，逾渗阈值的倒数与点阵填充因子之间的关系；(b) 键逾渗，逾渗阈值的倒数与点阵配位数之间的关系.(c) 所显示的关系为临界分数体积这一近似维数不变量提供了经验基础.

的，直线的斜率正是 ϕ_c^{-1}. 图 4.15(b) 给出了另一个维数不变量(像 ϕ_c 一样也是近似不变量)的类似的图，这是早先已在键逾渗中注意到了的，它的数值证据在表 4.4 倒数第二列. 这里画的是对三维点阵，键逾渗阈值的倒数作为点阵配位数 z 的函数图. 图中直线的意义在于：zp_c^{bond} 是一个可用于键逾渗过程的近似维数不变量. 对于三维规则点阵和最近邻键情形，zp_c^{bond} 接近 1.5. 这可以解释成在三维点阵的逾渗阈值处，每一个点阵座平均"看见"一条半联键.

尽管已不断指出逾渗阈值的数值对于点阵结构的特殊性是敏感的，但现在我们发现，无论是座逾渗还是键逾渗，如果对阈值换一种提法，那么，在实用的精度之内，就与点阵几何结构的细节无关. 对于座逾渗，决定阈值处的成分的是临界分数体积 ϕ_c；对于键逾渗是临界键数 zp_c——每一点阵座具有的联键的平均数，新定义的这两个量把逾渗阈值位置的普适性恢复到可资利用的程度.

读者可注意到图 4.15 的两部分之间极有启发性的平行形式. 对每一种情况，我们看到量度**逾渗容易实现的量**(阈值的倒数)正比于量度**结构联结性的量**. 对键逾渗，量度联结性的量是大家熟悉的，即配位数 z. 但对座逾渗，z 由 v 代替，它是基于大小相同的球的堆积而定义的填充因子. 对于座逾渗过程，恰当地量度结构联结性的是该结构(看成是填球)占据空间的效率. 键逾渗与座逾渗之间的这一区别类似于第二章中的图形/泡沫或者连续无规网络/无规密堆积的区别. 在原子尺度的成键水平上，z 恰当地量度了共价键固体的联结性，而 v 适宜于量度金属的联结性.

这些对 $d=2$ 及 $d=3$ 有用的维数不变量，也可以借助对 $d>3$ 的简立方点阵("超立方"点阵)的计算机实验来估计，表 4.4 中已列出直到 $d=6$ 的数值. $\phi_c(d)$ 早在图 4.8 中就和其它传统的维数不变量(临界指数)一起给出了.

现在讨论图 4.16 这种不规则的几何结构，以及连续区逾渗现

象．（这种类型的逾渗的另一例将在讨论非晶态半导体的电子态时介绍，见图 5.15）．这种结构没有点阵，没有间断结构，作为无序结构呈现在此．我们感兴趣的是联结性（例如，图 4.16 中黑色部分能否从左边逾渗到右边？）；可见，我们处理的是连续区上的逾渗过程．有希望处理这种奇怪的对象的一个理由是有了临界分数体

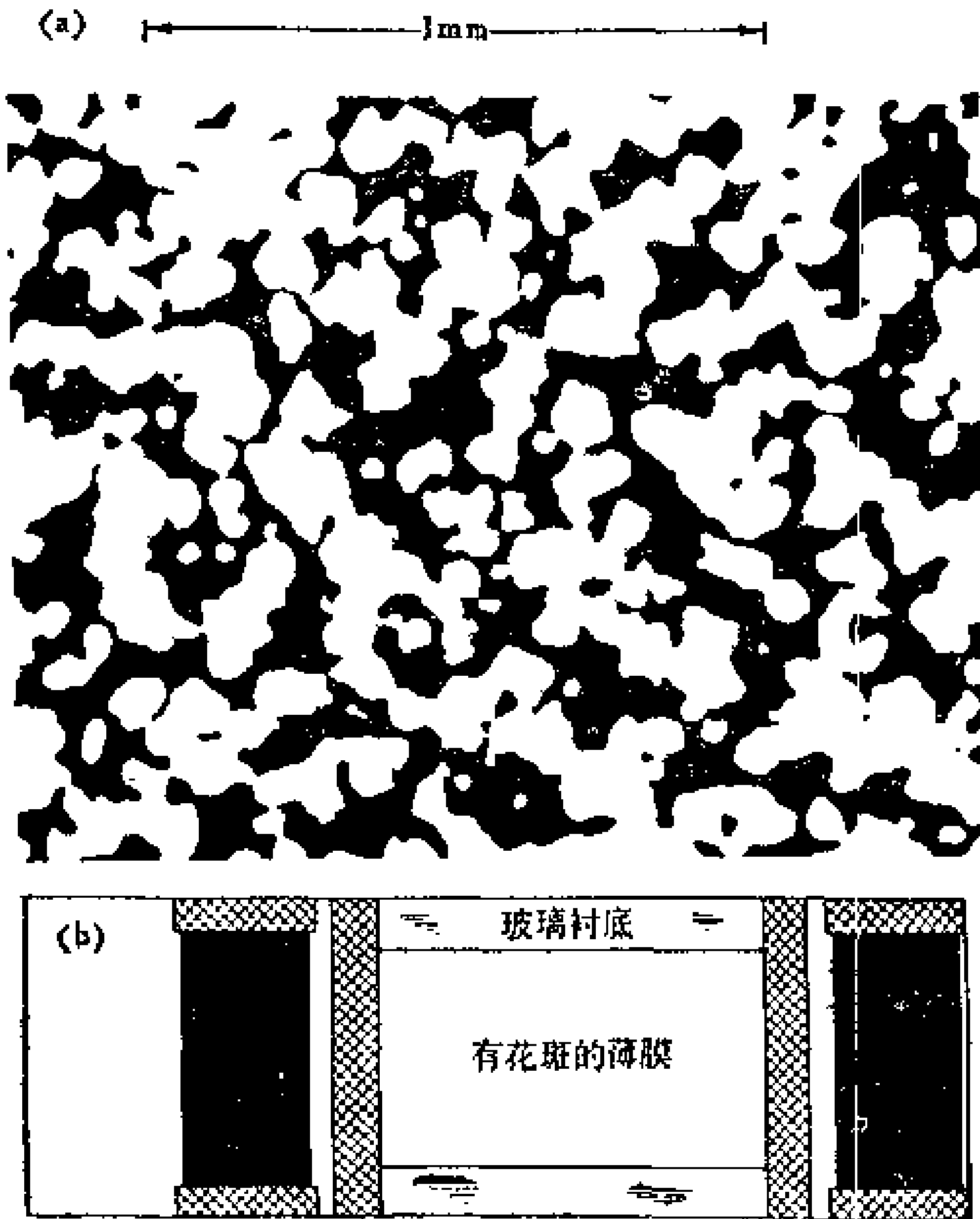


图 4.16　Smith 与 Lobb (1979) 的电实验中样品的几何结构．随机几何结构的导体-绝缘体薄膜借助激光花斑图样用光刻法制备．(a)显示了有花斑的薄膜的一小段，黑的部分是金属；(b)中交叉线区是厚金属电极．

积作为逾渗判据，因为**这个概念不需要点阵**！p_c 是对位置的间断集(即点阵座)的占据百分率，而 ϕ_c 则是对连续集(空间位置)的占据百分率. 除了图 4.15(a)所提供的对 $\phi_c(d=3)=0.16$ 的经验依据外，连续区逾渗的计算机模拟也得到相同的结果 (Webman, Jortner, 与 Cohen, 1976).

图 4.16 中的二维结构是从一个激光花斑图样用光刻方法制备的 (Smith 与 Lobb, 1979). 在这个实验中，将氩激光器 ($\lambda=5145$ Å)产生的绿光照到漫散射的表面上，由散射光形成的花斑图案被记录在高反差胶片上，冲洗后的负片只有透明区与不透明区形成的花样(而没有灰度)，其相对面积的百分比取决于激光强度与曝光时间. 用冲好的负片作接触式印刷，于是花斑图样在一个玻璃片上被光刻复制成蒸发淀积的金属薄膜. 在图 4.16 所示的典型花样的小样品中，黑区代表金属，它们对应于原始花斑图样中的黑的部分(光的强度低于由胶片曝光决定的截止水平).

图 4.17 是对用上述方法所制备的一系列薄膜进行的电学测量的结果.电流是对每一薄膜的两个对边之间测量的，图 4.16(b)中的交叉线区表示薄膜的电极.图 4.17 中画出了归一化电导率 σ/σ_0 相对于分数面积 ϕ 的变化 (ϕ 由测量薄膜的光学透射性决定). 在阈值与完全金属覆盖之间，$\sigma(\phi)$ 曲线看成直线是不太坏的近似. 原因是 $\sigma\sim(\phi-\phi_c)^t$ 中的临界指数 t 接近于 1; 按图 4.17 的数据，t 约为 1.2—1.3. 这与前面列于表 4.3 中的 $t(d=2)=1.1$ 的值差别不很大，后者是根据在二维点阵上的无规电阻网络所做的计算机实验得到的. 看来，连续区逾渗的临界指数与常规的(点阵)逾渗的临界指数相似.

虽然在二维点阵上座逾渗的临界分数体积为 $\phi_c(d=2)=0.45$，但在下一章(§5.6)中将证明，在具有黑白对称性的系统中，二维连续区逾渗的 ϕ_c 为 1/2. 图 4.16 并不具备这种对称性 (黑区的外沿多呈凹的会切形，而白区的外沿多呈凸的圆形)，因此，图

4.17 的 ϕ_c 不等于 1/2.

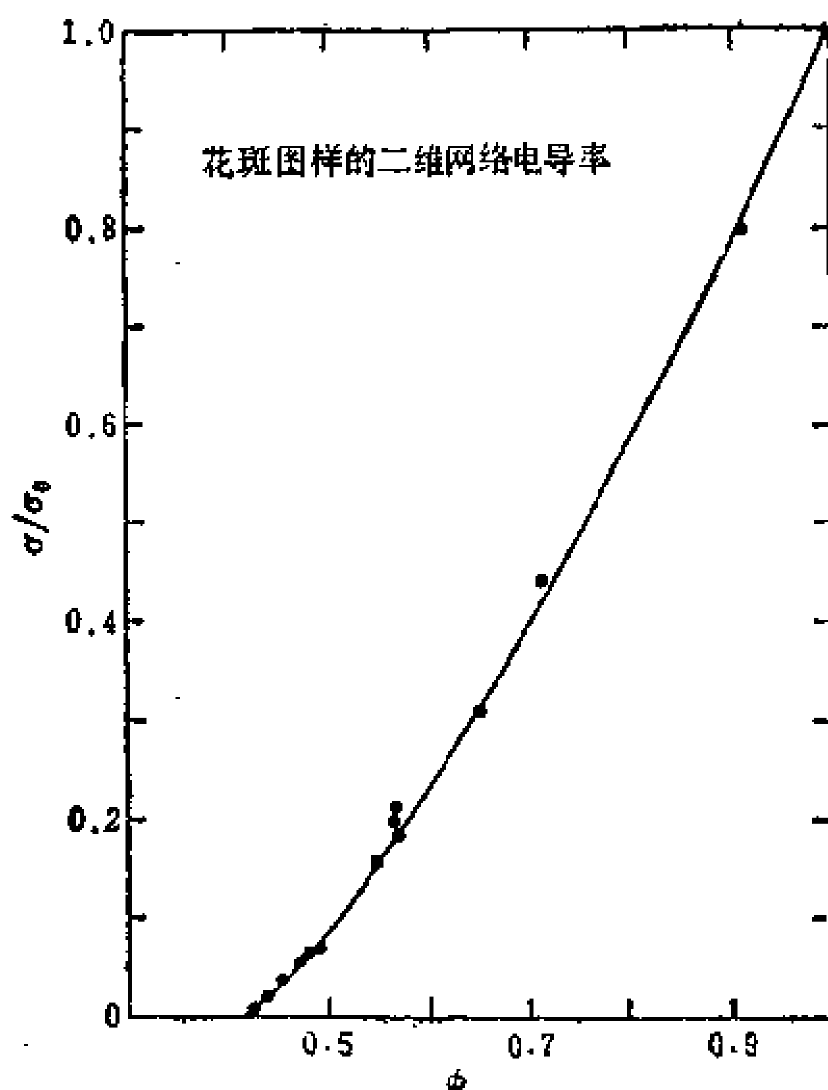


图 4.17　对图 4.16 所示类型的薄膜所测得的电导率作为金属的分数面积的函数 (Smith 与 Lobb, 1979)

§ 4.8　推广和重正化

像上节中讨论的那种连续区逾渗是对常规或经典逾渗理论的一个极有用的推广. 通过引入临界分数体积, 可以扩展到极不规则的几何结构的情形. 本节将讨论逾渗的另外几个推广, 我们只叙述对物理系统有很高应用价值的那些推广, 其它许多这类推广是不难想像的. 此外, 本节还将就逾渗现象说明称为重正化群的一种强有力的理论方法.

对经典渗流的最简单的推广可能是**座-键逾渗**，其中点阵中的座和键都是随机占据的(或联结的)，概率分别为 p^{site} 和 p^{bond}。这类模型是 Frisch 和 Hammersley 在 1963 年首先建议的，但是在随后的 15 年中并无很大发展，直到 Stanley 和另一些人把它作为凝胶化的模型．在图 4.3 所示的管道系统的类比中，座-键逾渗过程相当于在管道网络中既有阀门放在接头处，也有阀门放在管子中间．

在上节讨论用键逾渗作为凝胶化的模型时，单体分子占据了点阵的**全部**点阵座位置，而用 p^{bond} 表示相邻单体之间出现的经过反应所形成的化学键的概率，这种纯键逾渗模型的缺点是不能包括溶剂分子，它们的存在有使反应单体分子稀释的效应．这种**稀释效应**已用逾渗理论处理了，其中采用的补救办法是让每一点阵座即可被单体分子占据(概率为 p^{site})，也可被惰性分子占据(概率为 $1-p^{site}$)．在这种体系中，由占据键(已反应键)联结起来的一系列连接着的[已]占座(单体)就是联结集团(凝结反应产物)．由此可见，座-键逾渗是凝胶化的一个很自然的模型．

允许座和键均为无规占据(一般有不同的概率：$p^{site} \neq p^{bond}$)的情况下，会出现一端或两端都是空座的点据键．作为凝胶化的模型，这种类型的占据键没有物理意义；它们不代表反应形成的化学键，因为后者必定是联结一对单体(即两个端点均为[已]占座)，幸好这种键对集团联结性并无贡献，因为它们要不就是死端(一个端点是空座)，要不就是完全孤立的(两个端点均为空座)．所以，它们并不影响无穷大集团(凝胶巨分子)是否存在，因而也不破坏这个模型．但是由于存在一些占据的非物理键，对集团大小的恰当的量度应计算它所包含的点数，而不是键数，[已]占座，即使是孤立的(孤立的单点阵座集团)或者是带死端的(在集团的“外表面上”)，仍能代表物理模型中的单体分子．

在座-键逾渗过程中，体系的成分由两个独立变数 p^{site} 与 p^{bond}

确定．要出现逾渗通路，p^{site} 和 p^{bond} 都必须足够大．每一个究竟要多大则与另一个有关，二者是相互依赖的．图 4.18 显示了对正方形点阵上的座-键逾渗，在 $(p^{\text{site}}, p^{\text{bond}})$ 成分空间中的相图的大 p 或高密度区(Agrawal 等，1979)．图中的实线代表相边界，它分开逾渗区(标有"凝胶")与非逾渗区(标有"溶胶")．当成分落在"凝胶"区时，出现无穷大集团；若落在"溶胶"区，集团是有限的．

图 4.18 的上边界是一条直线，沿着此线 p^{site} 为 1 而 p^{bond} 变化．这条水平线代表全部座都是[已]占座但只有某些键是占据键．它相应于纯粹的键逾渗，而溶胶↔凝胶转变曲线与它相交于 $(p^{\text{site}}, p^{\text{bond}}) = (1, p_c^{\text{bond}})$，正是键逾渗的阈值．类似地，图的右边界代表纯粹的座逾渗，这条垂直线与溶液↔凝胶相边界的交点即座逾渗阈值 $(p_c^{\text{site}}, 1)$．代表两种"纯粹的"极限情形的阈值的两个

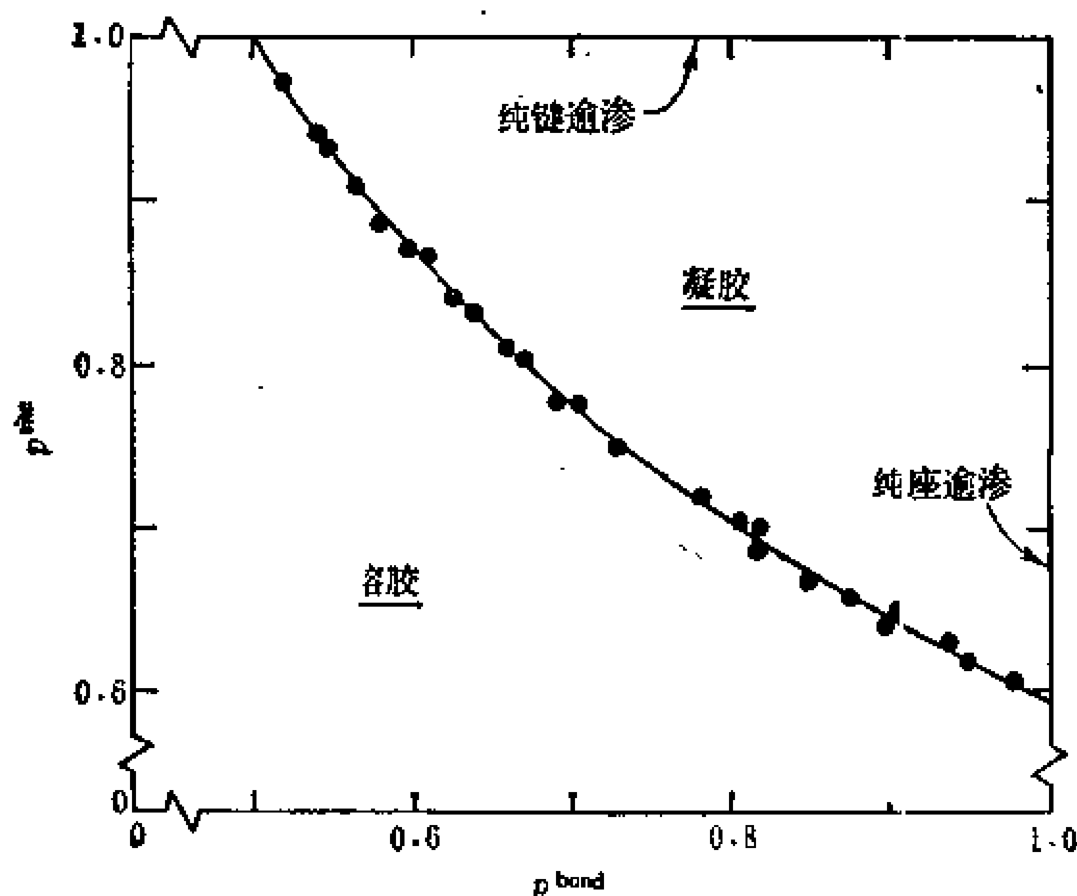


图 4.18 正方形点阵上的座-键逾渗的相图．实线分开逾渗区(标有"凝胶")与非逾渗区(标有"溶胶")(根据 Agrawal, Redner, Reynolds 与 Stanley, 1979)．

点，被一条光滑连续的相变曲线(即图 4.18 中组成溶胶↔凝胶边界的逾渗阈值的轨迹)联结起来．这一事实具有特殊的意义，现说明如下．

图 4.19 有两个图，像图 4.18 一样，均表示在正方形点阵上的座-键逾渗所对应的二维(p^{site}，p^{bond})成分场．（与图 4.18 不同的一是 p^{site} 与 p^{bond} 的轴交换了，二是画出全部的场而不是一部分．）这两个图由 Shapiro (1979)与 Nakanishi (1979)差不多同时独立发表的，代表了座-键逾渗的**重正化群流向图**．虽然适当地展开重正化群理论的任何企图都超出了本书的范围，不过由于逾渗对这种流向图提供了一个极好的说明，因此值得叙述一下．另外，像对于相变理论的其它概念一样，逾渗模型可以作为一个明晰易懂的模型来显示重正化群的概念．在讨论图 4.19 以前，我们介绍一个更简单的例子以说明重正化群的流向图和不动点的概念．

重正化群的基本思想是对体系长度尺标的一个连续变换族．考虑一个政治上的类比，让图 4.20(a)代表美国二维政治地图的一小部分．在此区域内有 81 个选民．假定只有两党竞选，所有选民或者选民主党(d)，或者选共和党(R)的竞选者．在图示的选举中，共和党得 48 票，占 59%，民主党得 33 票．若用共和党得票的百分率来确定体系的成分 p，则 $p=48/81=0.59$．

现在设将图(a)的区域分成 9 个同样大小的选区(每区有 9 个选民)，如图 4.20(b)所示．在选区这一级上，共和党取得了 7 个区，民主党得 2 个区．在这个标度下，最小的分辨单位是选区，根据每一区内多数选票决定该区内那一党获胜．从这一标度来看，区的选举形势图就像 4.20(c)，体系的成分变成 $p'=7/9=0.78$．从图 4.20 的(a)到(c)，长度单位乘了一放大因子 $b=3$，通过这一标度变换，原来的成分 p 已经“重正化”到值 p'．一般地说，p' 依赖于 p 和 b，即 $p'=p'(p,b)$．标度因子 b 可以表为 $N^{(1/d)}$，其中 N 为变换成重正化体系的一个基本单位所包含的初始的单位数

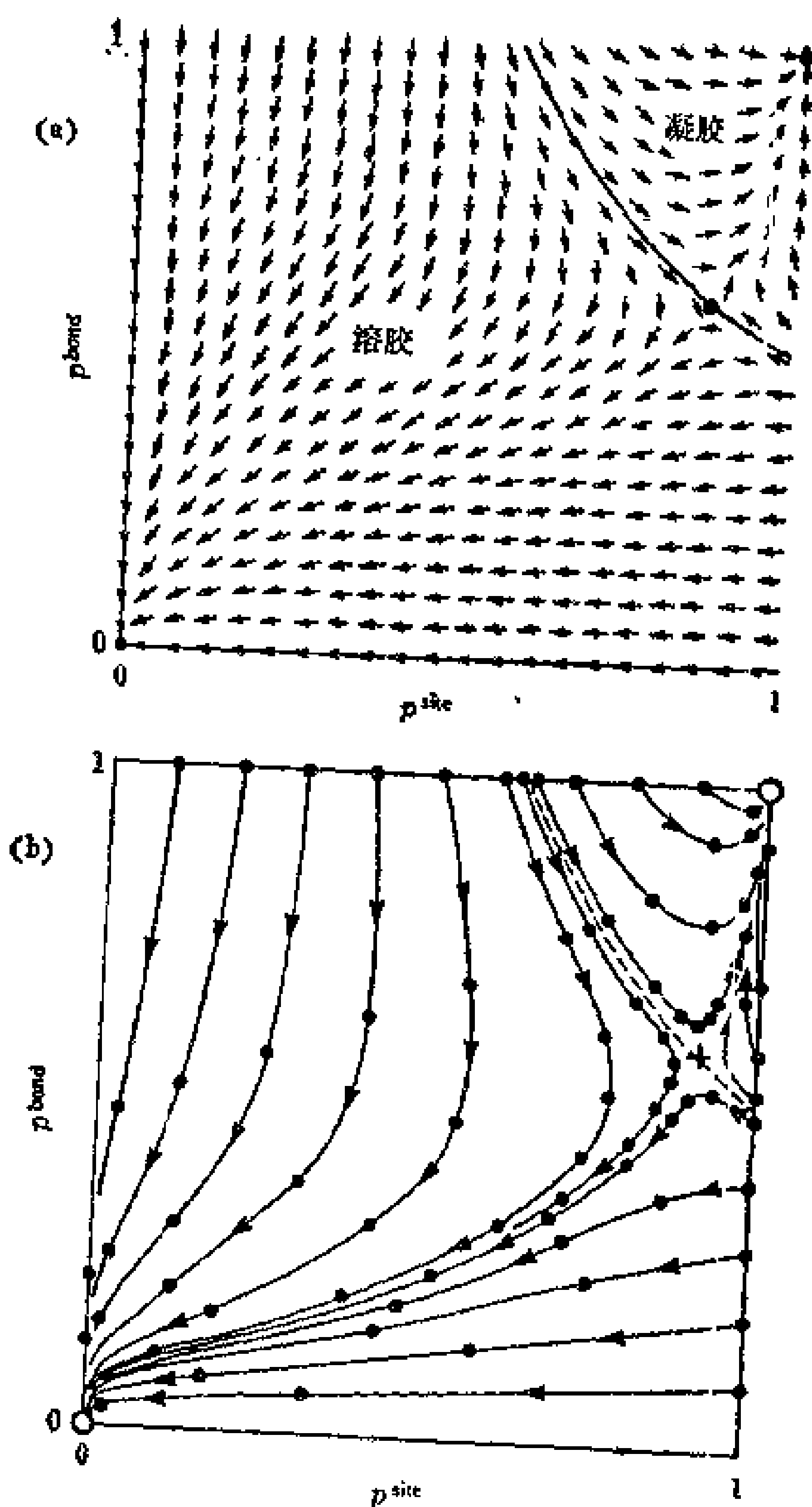


图 4.19 在正方形点阵上的座-键逾渗的重正化群流向图的两种表示．图 (a) 与 (b) 分别取自 Nakanishi 与 Reynolds (1979) 和 Shapiro (1979) 的工作．

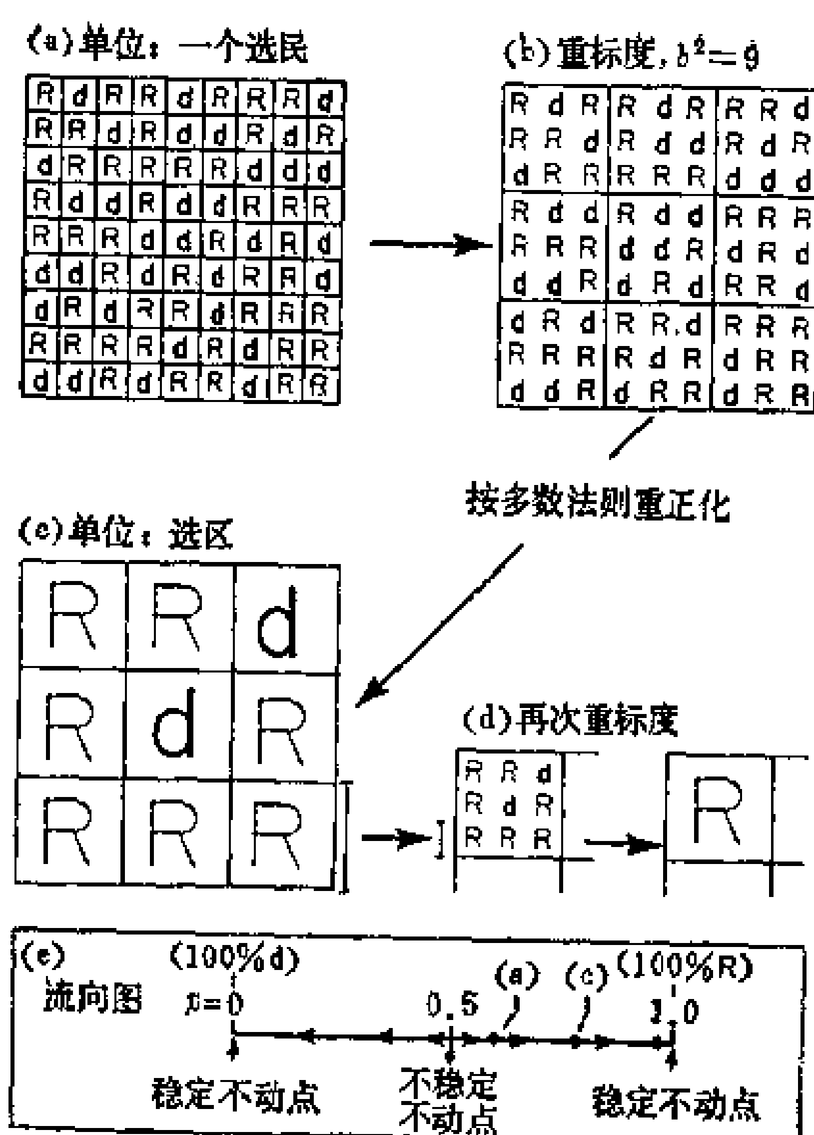


图 4.20 显示重正化群概念的一个政治类比

目，d 代表维数. 对于所讨论的例子，$N=9$，$d=2$.

上述过程可以如图 4.20(d)所示的那样重复进行. 假定 9 个选区组成一个县，按 9 个区的多数决定该县那一党获胜. 在我们的样品区域中，仅包含一个县，在第二次 $b=3$ 的标度变换后，从区级变到县级，相应有 $p''=(1/1)=1$. 若讨论的是大得多的面积，则 p'' 将不是 1，比如说是 $p''=0.97$. 由此，经过两步标度变换后，p 从初始的选民级的 0.59 变到区级的 0.78，再变到县级的 0.97. 而重正化函数 $p'(p, b)$则相应为：$p'(p=0.59, b=3)=0.78$，及 $p'(p=0.78, b=3)=0.97$.

在图 4.20 底部的大长方形框中，不同的成分形成一个线性成

分场，相继标度变换的影响产生出一个成分(或密度)空间的流向图. 对于 $p > 1/2$，如本例的情形，成分流向图 4.20(e)的右边(足以使共和党取胜)，并趋于 $p = 1$ 的高密度极限. 对 $p < 1/2$，成分流向左方，趋于 $p = 0$ 的低密度极限. 在这个成分空间的流向场中，有三个特殊点，每一点均相应于一种成分或密度，它**在标度变换下保持不变**. 参数空间中的这些点称为重正化群的**不动点**. 这些点所相应的体系的态在某种意义下对所有的长度尺标"看起来是一样的". (在 § 3.2.5 中联系布朗运动及图 3.13 所讨论的自相似性的概念在这里也有用). 在图 4.20(e) 的三个不动点中，有两个没有兴趣，这就是流的两个"壑"，即 $p = 0$ (完全空极限)和 $p = 1$ (完全占据极限)这两个端点. 这些是"稳定"或"均匀"不动点；重正化驱动成分向着这些"纯"极限点，在那里少数组元完全消失. 在我们的政治类比中，对大单位的重正化倾向于产生一致性. 在选举团制度下的美国总统选举是从选民级到国家级 ($N \approx 10^6$) 的一步重正化，而合理接近的选民投票结果(比如说 $p = 0.45$ 或 $p = 0.55$) 往往转变成选举团的"一边倒式的大胜利" ($p' < 0.1$ 或 $p' > 0.9$).

流向场中最重要的点是流的"源"，即 $p = 1/2$ 处的**不稳定不动点**. 它对应于体系的相变点，这个点把相图分成不同的区，不同的区通过标度变换将变到不同的单组分极限. 根据**重正化群理论**，临界现象由不稳定不动点的邻域内流向图的性质控制.

在图 4.20 中，决定(c)中重正化单元的状态(**R** 或 **d**)的判据是基于多数法则，后者用于(b)中初始体系所相应的元胞. 对于逾渗，决定重正化元胞状态(占据的或空的)的判据是根据初始系统所相应的元胞是否是逾渗的，也就是元胞的两个相对的面($d = 3$ 情形)或两个对边 ($d = 2$ 情形)是否有联结性. 在标度因子 b 很小时，实施关于"跨越集团"的这一判据有一些复杂和意义不明确的地方；但对大 b($b \gg 1$)，所有合理的判据最后均得到相同的结

果.

我们现在来解释图 4.19，它显示了对重正化群的两种不同的实施，都是对正方形点阵上的逾渗，并取 $b=2$. 与图 4.20 (e) 的一维流向图不同，座-键逾渗的流向图发生在平面 $(x, y)=(p^{site}, p^{bond})$上. 图 4.19 的两组结果彼此符合得很好，尽管表达形式稍有不同. 图 4.19(a) 显示了整个相图中的流向，而图 4.19 (b)只显示了一组不同的轨迹. 沿直线 $p^{bond}=1$ 与 $p^{site}=1$ 的结果可用作标准以决定这些计算的精确度. 对正方形点阵，按表 4.4 已知其阈值为 $p_c^{site}=0.593$，$p^{bond}=0.500$. 通过对图 4.19(a) 与 (b)的比较，分别估计出 p^{site} 为 0.57 与 0.63，p_c^{bond} 为 0.51 与 0.52.

像图 4.20(e) 的政治流向图一样，图 4.19 的逾渗流向图也有两个均匀不动点和一个临界不动点，均匀不动点落在成分(0, 0)及(1, 1)处，分别相应于全部的键或座都是空的或都是占据的这两种单调情形. 临界不动点落在 $(p^{site}, p^{bond})=(0.90, 0.59)$. 如果把流向图看成是实际地球部分表面的水流图，则临界不动点就是一个鞍点，亦即联接纯座逾渗的阈值 $(p_c^{site}, 1)$ 与纯键逾渗的阈值 $(1, p_c^{bond})$ 的脊线的最低点. 这条脊线是地球表面的一个分水岭. 这条线的南面与西面的流域均流向点阵的空不动点(0, 0)；而北边和东边的流域则流向完全占据的不动点(1, 1). 显然，西南流域相当于相图的非逾渗区，在这个区里，通过不断的重标度，成分将重正化到越来越低的密度. 东北流域相应于逾渗区，该区内所有 (p^{site}, p^{bond}) 值将重正化向着高密度极限. 正如在政治类比的情形一样，**定标导至的流动是离开临界点**(离开图 4.19 中的相边界脊线，或离开图 4.20(e) 中代表 50 对 50 的选票的那个点).

在 § 4.5 讨论标度行为时，曾经断言座逾渗与键逾渗均属于相同的普适类(即有相同的临界指数)，这是由经验建立的，即基于实验. 由于这一点很重要，因此，通过图 4.19 来证明的两种基本类型的逾渗过程的临界不动点，均决定于(重正化到，流向)混合过程

相空间中同一个临界不动点，就具有特殊的意义. 这一证明为论证经验证据提供了一定的理论基础： 按照重正化群理论的解释，**也把座逾渗与键逾渗归入相同的普适类.**

图 4.19 或图 4.20 的例子称为直接或**实空间**重正化. 表达这个方法的基本观点的一种形象化的说法是：在临界点，**一切长度尺标共存！** 这种说法抓住了相变的重正化群理论的基本原理. 体系的特征长度趋于无穷，相对于原子尺度的长度而言变得任意地大(宏观的). 对于磁相变，量度这一发散的长度尺标的是关联长度 ξ.对于逾渗,发散的长度尺标取为联结性长度 l_c。正是由于存在一个发散长度尺标，才可能把实空间重正化这一优美的方法应用于逾渗.

还有另一种形式的重正化群理论，是针对用统计力学研究所考虑的物理体系而构造的哈密顿量进行的. 正是在这种形式下产生了"ε 展开"方法,即以平均场理论的结果(对 $d = d^*$ 成立，d^* 为边界维数)为出发点，展开成 $\varepsilon = d - d^*$ 的幂级数. ε 展开清楚地显示了在相变理论的发展上,重正化群超出了平均场理论,跨入更高的一步.

为了使讨论完整起见，值得指出逾渗模型也有这种重正化群理论的哈密顿量表述形式(或动量空间表述形式)，其基础本质上是表 4.2 所给出的逾渗与磁相变之间的相似性.磁性的 Lenz-Ising 模型的一种推广称为"s 态 Potts 模型"，它的一种特殊极限情形即为键逾渗.

尽管看起来不大匹配，不过把重正化群分析的美妙概念与强有力的计算机模拟方法结合起来，却可得出富有成果的结果. 图 4.21显示了对三维简立方点阵上键逾渗的一组蒙特卡罗计算(Kirkpatrick, 1979). 水平轴表示 p，即在一个包含 b^3 条键的立方形样品内的联键百分率；垂直轴代表发生逾渗的立方形样品(即有一对相对的面是联结的)的联键百分率 p'. 图 4.21 中给出了 5 条这

样的"实验"曲线，每一条均对应于一定的立方形样品的大小 b^3. 立方体的边 b 的数值分别为 $b=10$, 20, 30, 50 和 80, 而图示的每一数据点均代表大量的样品，从 $b=10$ 的 20,000 个到 $b=80$ 的 500 个.

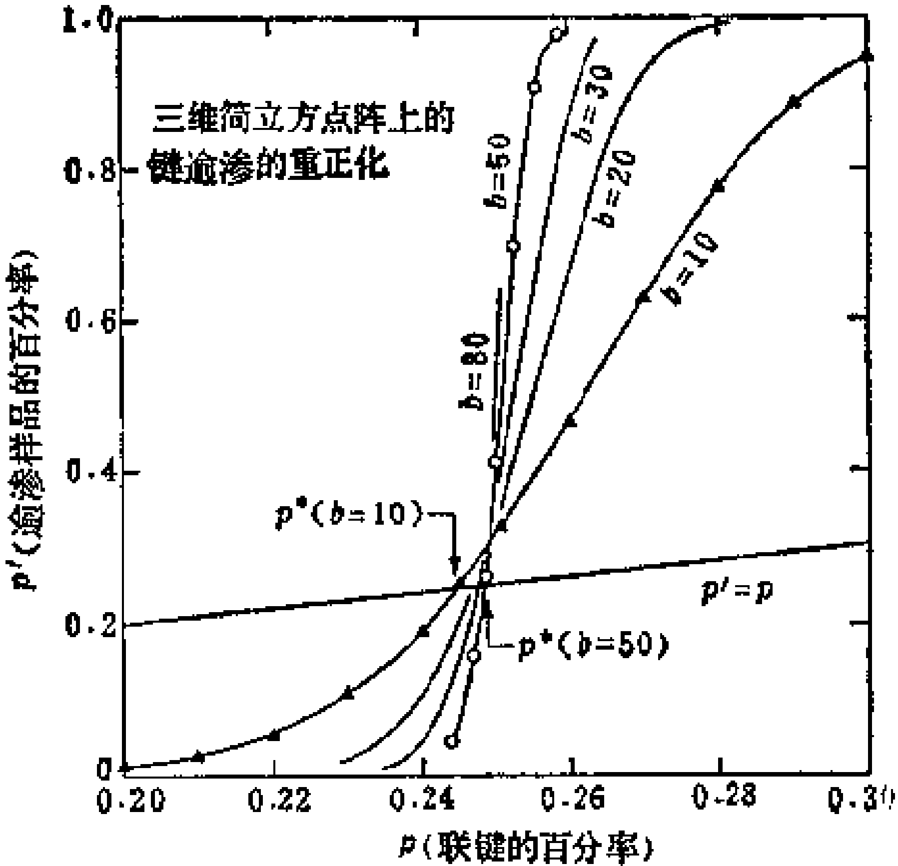


图 4.21 利用计算机计算三维简立方点阵上键逾渗的标度行为的结果. p 表示联键的百分率，$p'=p'(p, b)$ 代表边长为 b 并包含一条由联键形成的，联结样品一对相对的面的连续通路（即跨越集团）的立方形样品的百分率（根据 Kirkpatrick, 1979).

自然，在 $b\to\infty$ 的极限下，函数 $p'(p)$ 变成一个阶跃函数，在逾渗阈值点 $p=p_c$, 突然从 $p'=0$ 跳到 $p'=1$. 对于有限的 b 值，从 $p'\approx0$ 到 $p'\approx1$ 的转变不是轮廓分明而是在有限 p 的范围内. 根据重正化群的精神，我们把 $p'(p, b)$ 解释成重正化概率，相应的初始概率为 p, 点阵重标度的标度因子为 b. 于是，对于一定的 b, 通过找出经过重标度后仍变换到它自身的 p 值，即可确定临界不动点 $p^*(b)$:

$$p'(p^*, b) = p^*. \tag{4.23}$$

对于一定的 b 值，方程(4.23)的解可以用作图法求得：由图 4.21 定出曲线 $p'(p)$ 与直线 $p' = p$ 的交点．我们看到，虽然 $p^*(b)$ 稍低于 p_c（对简立方点阵的键逾渗，$p_c = 0.247$），但即使对 b 小到 10 的情形，$p^*(b)$也很接近 p_c．当 $b = 80$ 时，$p^*(b)$ 与 $p^*(\infty)=p_c$ 之间的误差小于 0.001．

重正化群的基本原理辅以计算机实验，除了提供确定 p_c 的另一途径外，还可得到关联长度的临界指数 ν 的精确的信息．借助于图 4.21 所示的重标度的键联结性概率 $p'(p, b)$，p^* 附近每条曲线的陡度包含了 ν 的信息．若标度因子为 b，$p = p^*$ 处的斜率为 $(dp'/dp)_{p^*}$，则 ν 由下式给出

$$\nu = \frac{\ln b}{\ln(dp'/dp)_{p^*}} \tag{4.24}$$

让我们对方程 (4.24) 的合理性作一粗略的论证．令 $l \sim (\Delta p)^{-\nu}$ 及 $l' \sim (\Delta p')^{-\nu}$ 分别表示初始的及重标度后的体系的联结性长度．$\Delta p = p - p_c$ 及 $\Delta p' = p' - p_c$ 代表初始及重标度后的相对阈值的距离，并假定是一小量．因为重标度后的长度单位等于原来的长度单位乘 b，故 $(l'/l) = b$，于是有 $(\Delta p'/\Delta p) = b$．把 $\Delta p'/\Delta p$ 解释成在 $p = p^* \approx p_c$ 点的 dp'/dp，并解出 ν，即得(4.24)式．

图 4.22 显示了如何由重正化群得到的表达式(4.24)及图 4.21 的数据以确定 ν．在对数-对数纸上画出 p_c 点附近 $p'(p)$的斜率与 b 的一些点，与这些数据拟合得很好的一条直线相应的 ν 值为 $\nu = 0.85$，正是三维联结性长度的临界指数．

图 4.21 与图 4.22 所示的数据来自键逾渗的计算机实验，后者直接而具体的实现了重正化群的概念．对于座逾渗也可类似地直接得到相应的结果．这时，初始点阵上包含 b^3 个点阵座的一个元胞将变换成重标度后的点阵上的一个座．重正化几率 $p'=p'(p,b)$

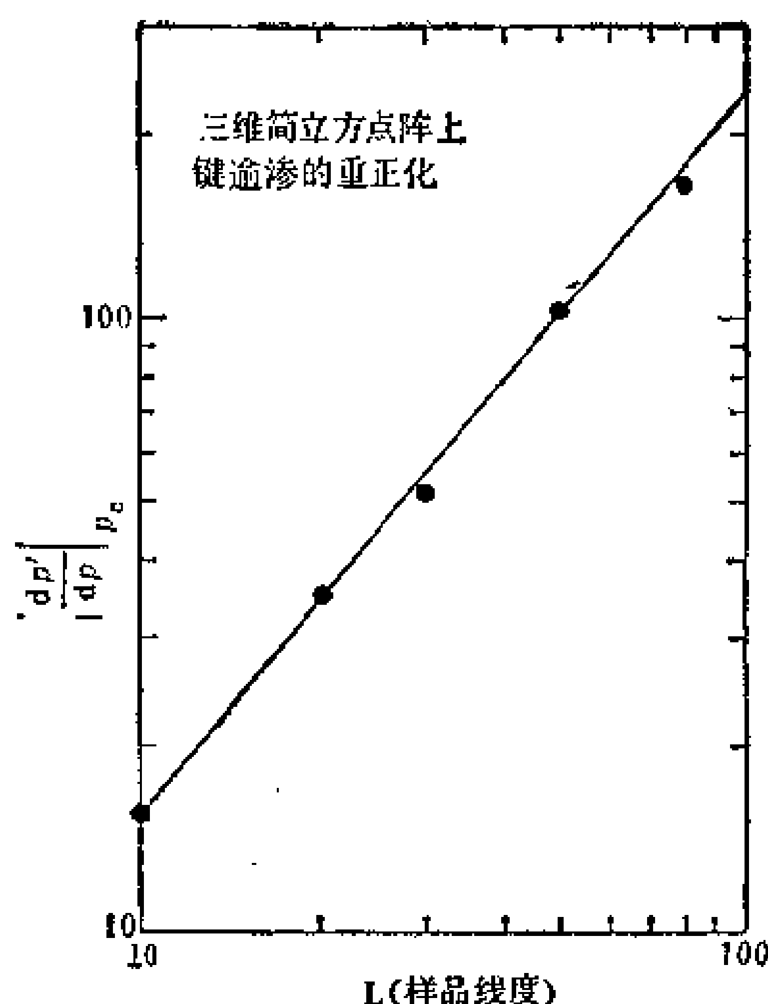


图 4.22 从式(4.24)及图 4.21 确定临界指数 ν (Kirkpatrick, 1979)

现在代表这个点阵座被占据的概率，其中 p 是初始点阵一个座被占据的概率. 这种情况极相似于 1966 年 Kadanoff 所引入的磁的"座自旋→块体自旋"的变换，在相变理论的发展上它提供了一个直观的概念，是后来正式的重正化群方法的先驱.

在结束本节前，我们再介绍逾渗理论的另几个推广. 图 4.23 给出了两种推广：**多色逾渗** (Zaller, 1977) 与**扩程逾渗** (Domb 与 Dalton, 1966). 常规的逾渗相当于只有黑和白两色的问题：统计规定初态函数只能取两个值中的一个(例如，占据的或空的)，实际上我们的注意往往集中在两种组元中的一个上面(例如[已]占座). 在多色逾渗问题中，态函数允许取三个或更多个间断值. 在多色座逾渗中，每一点阵座可以被一个某种颜色的"粒子"占据，

若相邻的点阵座被相同颜色的粒子占据，则这两个相邻座就是联结的. 类似地，在多色键逾渗中，每一条键均可能渗透到某种颜色的“流体”中，而渗透到相同颜色的流体的相邻的键是联结的.

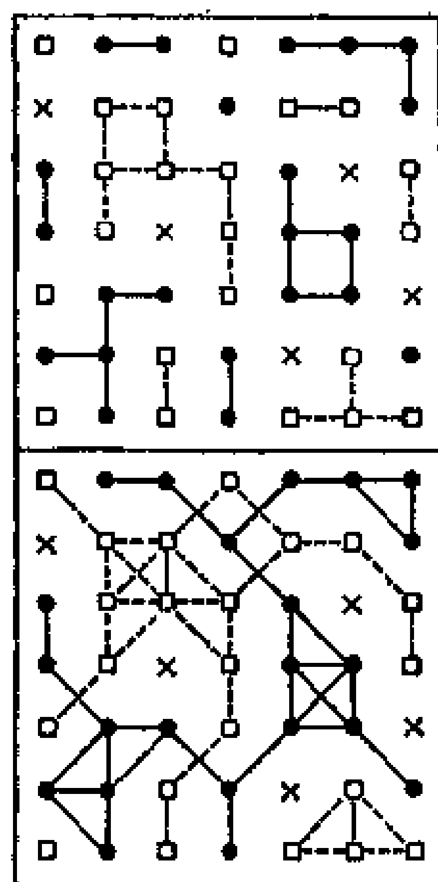


图 4.23　有三种组元(颜色)的多色逾渗. 图例中，互作用范围扩大到第二近邻时，两种颜色发生逾渗；而只计及最近邻相互作用时，任何一种颜色均无逾渗.

图 4.23 代表有三种颜色的座逾渗过程，亦即三色座逾渗. 三种态或三种粒子分别用“●”,“□”和“×”表示，浓度分别为 45%，45% 和 10%. 由于正方形点阵的 $p_c^{site} = 0.59$，故没有一种组分能逾渗. 当两种或两种以上的组分可以同时发生逾渗时，多色逾渗过程变得很有趣. 对二维的标准座逾渗这种情况永远不可能发生，因为 p_c 永远不会小于 1/2. 对二维座逾渗，无界的黑海绵不可能与无界的白海绵共存. 但是在三维(或更高维)，p_c 可以相当小，几种不同颜色的海绵(无穷大集团)可以共存. 例如，对于 $d = 3$

简立方点阵上的座逾渗，$p_c = 0.31$，因此"·"与"□"两种组元(均有 $p = 0.45$)都是逾渗的，形成了两个扩展的、互相盘绕的海绵.

这种在不同的纸页之间穿来穿去的三维逾渗通路很难用二维图来说明. 幸好对多重逾渗情形还有另一途径更容易说明. 低阈值的基本前提是高联结性. 联结性随维数的增加而增大，不过对低维数的点阵，若去掉对简单点阵仅计及最近邻点之间才成键的限制(迄今我们一直是这样要求的)，也能达到高联结性. 加上最近邻以外的直接联系后，在三维甚至二维情况下，我们也能得到相当低的逾渗阈值.

图 4.23 显示了在二维下通过增加相互作用范围实现多重逾渗. 图中上一半所画的是对于简单的正方形点阵，其 $z = 4, p_c = 0.59$. 扩大相互作用到次近邻后，z 增加到 8，座逾渗阈值降至 $p_c = 0.41$. 对所示的位形，在简单点阵时没有一种组元发生逾渗；但对图 4.23 下一半所示的联结性更高的点阵，"·"和"□"都发生逾渗($p > p_c$).

想像多色逾渗的一种简单装置是由三种联结单元组成的电阻网络：理想绝缘体、单元导体和超导体，其概率分别为 p_0，p_1 和 p_∞. 宏观网络可能是绝缘的、导电的或超导的，取决于这些概率的值. 若 $p_\infty > p_c$，系统是超导的，无论 p_0 与 p_1 的值是多少. 若 $p_1 > p_c$ 同时 $p_\infty < p_c$，系统是正常导体. 系统也是正常导电的(倘若由导体和超导体组成的复合网络是逾渗的)，即使每一组元单独均不逾渗：$p_1 < p_c$，$p_\infty < p_c$ 但 $p_1 + p_\infty > p_c$. 只有当导体与超导体联合起来也不能逾渗时（即 $p_1 + p_\infty < p_c$，或等价地 $p_0 > 1 - p_c$），宏观系统才是绝缘的. 这些条件将成分场分成三个区，构成这一多色逾渗体系的相图.

作为本章的结束，最后再叙述逾渗的一个推广，它对于下一章处理玻璃化转变的自由体积理论是有用的，称为**高密度逾渗**(Reich 与 Leath, 1978; Cohen 与 Grest, 1979). 在座逾渗形式下，每一

点阵座被占据(p)或不被占据($1-p$)与平常一样，但一个[已]占座被认为属于某一集团，仅当它有m个或更多个相邻的[已]占座。这样一来，孤立的[已]占座($m=0$)被略去了。若令$m=1$，情况基本上仍相似于标准的座逾渗。对于m处于$m=2$与$m=z$之间时，高密度逾渗所产生的逾渗过程集中在稠密的、联结性强的集团。对$m=2$，p_c与标准的($m=1$)逾渗相同，因为只有无穷集团的外边一些不重要的悬空键才由于$m=2$的要求被去掉。但是，对于$m\geq 3$，逾渗阈值移向更高的密度。然而，临界指数仍保持与常规的逾渗相同。

参考文献

Agrawal, P., S. Redner, P. J. Reynolds, and H. E. Stanley, 1979, *J. Phys. A* **12**, 2073.

Cohen, M. H., and G. S. Grest, 1979, *Phys. Rev. B* **20**, 1077.

de Gennes, P. G., 1976, *J. Phys. (Paris)* **37**, L1.

de Gennes, P. G., 1979, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca.

Domb, C., and N. W. Dalton, 1966, *Proc. Phys. Soc. (London)* **89**, 859.

Fitzpatrick, J. P., R. B. Malt, and F. Spaepen, 1974, *Phys. Lett.* **A47**, 207.

Flory, P. J., 1941, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3083, 3091, 3096.

Flory, P. J., 1953, *The Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca.

Frisch, H. L., and J. M. Hammersley, 1963, *J. Soc. Indust. Appl. Math.* **11**, 894.

Hammersley, J. M., 1957, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **53**, 642.

Harrison, R. J., G. H. Bishop, and G. D. Quinn, 1978, *J. Stat. Phys.* **19**, 53.

Henisch, H. K., 1970, *Crystal Growth in Gels*, The Pennsylvania State University Press, University Park, p. 41.

Kadanoff, L. P., 1966, *Physics* **2**, 263.

Kirkpatrick, S., 1973, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 574.

Kirkpatrick, S., 1976, *Phys. Rev. Letters* **36**, 69.

Kirkpatrick, S., 1979, in *Ill-Condensed Matter*, edited by R. Balian, R. Maynard, and G. Toulouse, North-Holland, Amsterdam, p. 321.

Leath, P. L., and G. R. Reich, 1978, *J. Phys. C* **11**, 4017.

Mandelbrot, B. B., 1977, *Fractals: Form, Chance, and Dimension*, Freeman, San Francisco.

Nakanishi, H., 1980, private communication.

Nakanishi, H., and P. J. Reynolds, 1979, *Phys. Lett.* **A71**, 252.

Phelps, D. J., and C. P. Flynn, 1976, *Phys. Rev. B* **14**, 5279.

Porter, C., 1935, lyrics* from the song "Just One of Those Things" from the musical comedy *Jubilee*:

> It was just one of those nights,
> just one of those fabulous flights,
> a trip to the moon on gossamer wings,
> just one of those things.

Reich, G. R., and P. L. Leath, 1978, *J. Stat. Phys.* **19**, 611.

Scher, H., and R. Zallen, 1970, *J. Chem. Phys.* **53**, 3759.

Shapiro, B., 1979, *J. Phys. C* **12**, 3185.

Smith, L. N., and C. J. Lobb, 1979, *Phys. Rev. B* **20**, 3653.

Stanley, H. E., 1983, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, second edition, Oxford University Press, London.

Stauffer, D. J., 1976, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **72**, 1354.

Stockmayer, W. H., 1943, *J. Chem. Phys.* **11**, 45.

Straley, J. P., 1977, *Phys. Rev. B* **15**, 5733.

Thouless, D. J., 1979, in *Ill-Condensed Matter*, edited by R. Balian, R. Maynard, and G. Toulouse, North-Holland, Amsterdam, p. 1.

Toulouse, G., 1974, *Nuovo Cimento B* **23**, 234.

Webman, I., J. Jortner, and M. H. Cohen, 1976, *Phys. Rev. B* **14**, 4737.

Wilson, K. G., and M. E. Fisher, 1972, *Phys. Rev. Letters* **28**, 240.

Zallen, R., 1977, *Phys. Rev. B* **16**, 1426.

第五章　定域↔退定域转变

§5.1　非晶态固体中的定域态到扩展态的转变

非晶态固体物理学有两个主要题目，涉及从粒子局限于原子尺度的空间区域的状态改变到每个粒子均可达到宏观扩展的空间区域的状态．其中第一个是**玻璃化转变**，它的唯象方面已在第一章中讨论过．对于这种转变，"粒子"就是原子本身．在玻璃态↔液体的转变中，正是原子的迁移率经历了剧烈的变化(图 1.7 中 $a\leftrightarrow b$)．第二个是**安德森转变**，这里的粒子是电子，其物理效应是一种微妙形式的、通过无序导至的金属↔绝缘体转变，在转变中，电子波函数经历了从扩展特性到定域特性的变化．理论上研究这两种现象(玻璃化转变和安德森转变)是本章的主要内容．

在讨论本章的内容时，我们会发现逾渗模型所发展的概念很有帮助．上一章详细介绍过的逾渗，是描述无序系统中**定域态↔扩展态转变**的基本模型．尽管在应用时要小心，但我们将看到逾渗模型阐明的概念与这些现象有关．

为了说明上面的评述，也为下节讨论玻璃化转变搭个桥，这里提一下与逾渗有关的两个例子．第一个例子是逾渗与凝胶化之间的联系，以前在表 4.5 中已经清楚地说明过． 溶胶↔凝胶转变可以很好地用逾渗过程来模拟(图 4.11 示意性地显示了在形成硅胶前的溶胶相)． 图 4.18 所示的座-键逾渗就是描述这个现象的模型．凝胶化与玻璃化之间有许多相似之处．实际上，溶胶→凝胶转变是液态→玻璃态转变的一种形式；不同的是前者是通过明显的化学反应进行的，而不是热驱动的相变．第二个例子隐含在一个

“键-点阵”模型中，这是1972年 Angell 和 Rao 为描述共价键液体和玻璃的玻璃化转变而提出的。这个模型与用键逾渗描述温度通过 T_g 时发生转变的图象本质上相似。

在上述两个例子中，逾渗阈值处出现的长程联结性，预示着玻璃化转变的固相的到来。在本章第三节，我们将介绍一种完全不同的方法，正好把上述观点来个里朝外：玻璃化转变的自由体积模型注意的不是系统的结构(类似固态的)要素，而是可动的(类似液态的)要素。按照这种观点，出现逾渗通路(可动物质的联结区)预示着转变的**液态**那一边的来临。

§5.2 动力学模型：玻璃化转变的蒙特卡罗模拟

在非晶凝聚态物理学中，液体↔玻璃态转变具有核心的重要意义。有关这一基本现象的实验事实已在第一章的图1.1，1.2，1.8，1.9和1.10中作了清楚说明。若能在此提供一个“玻璃化转变的理论”将是十分适宜的。遗憾的是目前还没有这种可能。迄今尚无确定的理论能满意地解释观察到的结果。不过，还是发展了一些对于简单玻璃的有启发性的模型，其中某些将在本节和下一节中介绍。

或许最直接的方法是应用速度和功能都日益增加的现代计算机去处理多粒子系简单模型的动力学。本节将讨论这种**计算机模拟**。直接进行这些“计算机实验”是非常有益的，而且可能为建立更加深刻的、广泛的和直观的理论指明道路。计算机模拟最适用于固体和由球形“分子”(如满壳层的惰性气体原子 N_2、Ar、Kr和Xe)组成的稠密液体。这些元素的非晶态固体目前尚未制出。迄今与用计算机模拟玻璃化转变的物理系统最密切对应的是简单的金属玻璃，其结构可以用与§2.4的无规密堆积相似的硬球模型

来描述．实际上，正如下面将要谈到的，对于硬球系统所进行的某些计算机模拟是富有成果的．这方面的工作可以概括为**动力学模拟**，它是第二章中的**静态**模拟(例如无规密堆积)在动力学中的对应物．

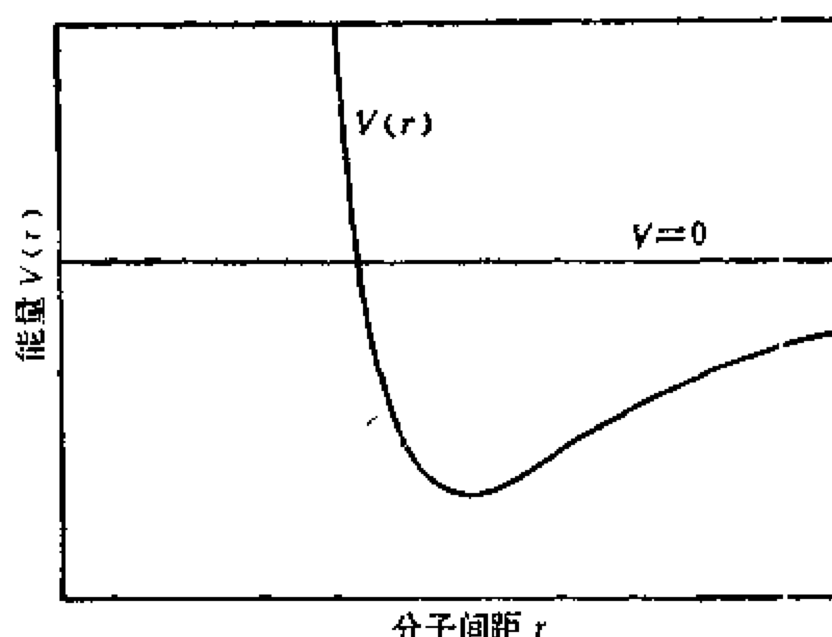


图 5.1　一对分子相互作用能的一般形式

这种概念性的模型把固体或稠密液体想像成由硬球(完全刚性的、不可穿透的、均匀大小的球)组成，粒子之间有一无限陡的排斥势．通常假定相互作用不包括吸引势，于是分子之间的势能函数 $V(r)$ 的形式为

$$V(r)=\begin{cases}0, & r>D;\\ \infty, & r<D,\end{cases} \tag{5.1}$$

其中 D 为硬球直径，r 为两个分子质心之间的距离．(5.1)式代表的硬球势是为了模拟图 5.1 形式的实际的分子之间相互作用势的．分子之间相互作用的主要定性特征是：小间距时极强的排斥(来自原子心部电子云的重叠)和大间距时的弱吸引(由于闭壳层的电中性原子偶极矩的涨落)，在间距很大时，互作用为零．方程(5.1)的硬球势把图 5.1 中曲线 $V(r)$ 与 $V=0$ 的交点取为 D，略去

了弱的中程吸引，但保持了(实际上夸大了)强的短程排斥。已经发现，对稠密液体和固体，这个近似不算差，显然这是因为在高密度下起主导作用的是分子相互作用中的排斥部分。

计算机模拟在处理分子运动时根据了经典力学，若分子不太轻(像氦)，这样做是可以接受的。这时量子力学只在确定相互作用能 $V(r)$的形式时才需要.这个函数的选择是第一步，在计算中是初始输入。一种极端是采用一对所考虑分子之间相互作用的完全量子力学的计算结果(通常得不到)。另一种极端是选择大大简化了的形式，如(5.1)式的硬球势。介于二者之间是选择数学上方便又比较真实的形式，如"Lennard-Jones 6-12 势"：

$$V(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]. \tag{5.2}$$

式(5.2)中的第一项代表了小距离时很陡的排斥势，第二项代表按 $1/r^6$ 衰减的长程吸引(像分子之间的范德瓦耳斯涨落-偶极相互作用所期望的形式)。式(5.2)中表征 $V(r)$ 的两个量 σ 与 ε 分别有长度和能量量纲。距离 σ 的意义类似于(5.1)式中的硬球直径，它相应于 $V(r) = 0$ 时的间距 r。能量 ε 代表 $V(r)$曲线极小值的深度，这个极小值为 $V(r) = -\varepsilon$，出现在 $r = 2^{1/6}\sigma \approx 1.1\sigma$ 处。更一般地说，ε 量度了相互作用的强度，而 σ 量度排斥心的大小。方程(5.2)所给出的 $V(r)$ 的形式将用于下面要讨论的与图 5.2，5.3 和 5.4 有关的例子中。

无论是根据量子力学得到的，或是取某种像式(5.1)或(5.2)的假设形式，一旦分子之间的作用力给定，以后就是用经典力学了。有两种不同的计算机模拟方法，称为**分子动力学**方法和**蒙特卡罗**方法，分子动力学方法是求解相互作用粒子体系的经典运动方程。输入计算机的是 $V(r)$和一组初位置和初速度。每一步，用 $V(r)$ 计算每一个分子所受到的其周围分子的作用力，以及体系位形的演化，就这样一步一步的对运动方程进行数值积分。注意到任

何一对分子都用同样的 $V(r)$（即分子之间的相互作用有"对可加性"）涉及一个假定，即作为一个好的近似两个分子之间的力不因其它分子的存在而影响．原则上，分子动力学方法完全是决定论性的，它提供了体系的位形随时间的变化．粒子的轨迹类似于图 1.7 所示，其中图 1.7(a) 表示体系的固相，图 1.7(b) 表示液相，可以由分子动力学的计算机模拟得到．

无论是蒙特卡罗还是分子动力学计算，平衡性质均由对所得到的各种位形求平均确定．在蒙特卡罗模拟中，一系列的位形由许多相继的无规位移构成，后者是通过随机数发生器一步一步地得到的．然而，为了模拟实际的热力学体系，在计算上需要令位形 $\{\boldsymbol{r}_i\}$ 出现的概率正比于玻尔兹曼因子 $\exp[-V\{\boldsymbol{r}_i\}/kT]$，其中 $V\{\boldsymbol{r}_i\}$ 为该位形的势能．虽然蒙特卡罗计算不能得到随时间演化的轨迹，但与分子动力学方法相比，蒙特卡罗法有其优越之处．在花费同样的计算机时间下，它可以处理更多的粒子，并允许更大数目的"运动"．此外，它也很适合于计算热力学性质．

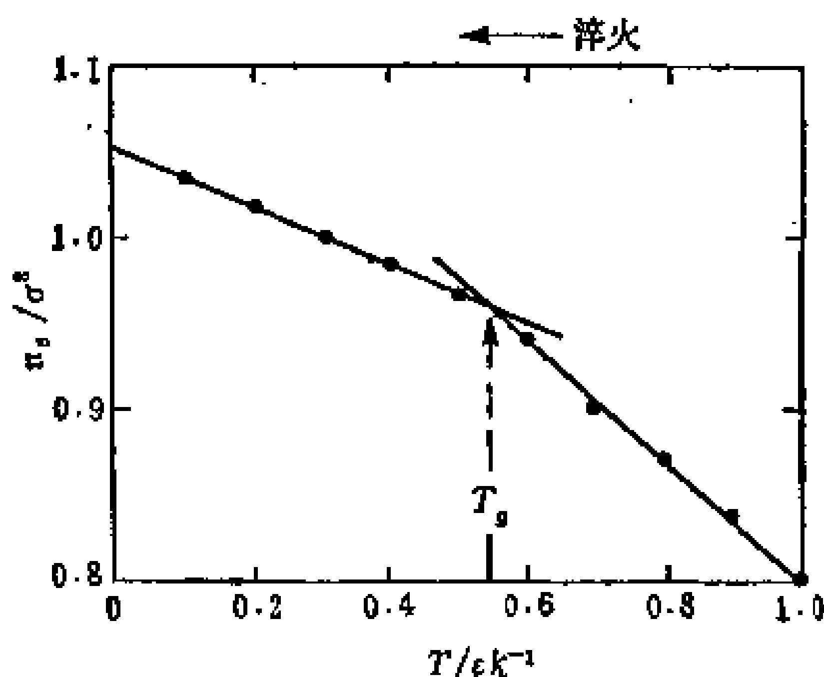


图 5.2　用蒙特卡罗法计算的，按 6-12 势相互作用的简单球形分子体系密度随淬火温度的变化．量 ε 与 σ 分别为势函数的特征能量和特征长度（根据 Abraham，1980）．

图 5.2，5.3 和 5.4 显示了 Abraham (1980) 用蒙特卡罗法模拟液体↔玻璃态转变的计算结果. 体系取为 108 个球形原子或分子处在体积可调节的立方体中，并取周期性边条件. 互作用势 $V(r)$ 取(5.2)式的"6-12 势". 这三个图都显示出被模拟的淬火过程的结果，在淬火时温度突然改变而达到较低的数值上，以大约 10^6 次移动使系统趋于平衡. 在淬火前的初始位形为平衡的液相，处于温度 T_0 和压强 P_0，其中参考温度 T_0 和压强 P_0 由势函数的势阱深度和大小两个参数通过下式决定：

$$kT_0 = \varepsilon, \quad P_0 = \varepsilon/\sigma^3 \tag{5.3}$$

图 5.2，5.3 和 5.4 都描绘了淬火的结果与末态温度 T 的关系. 淬火是在恒压 $P = P_0$ 下从 T_0 到 $T < T_0$. 三个图中的温度轴均用无量纲比值 T/T_0 表示.

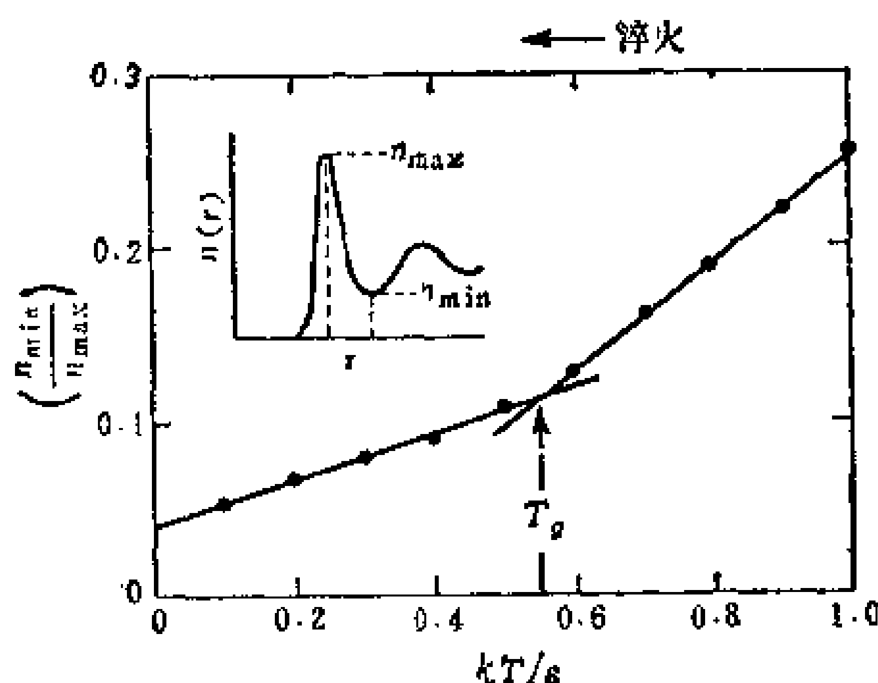


图 5.3 Abraham (1980) 用计算机模拟玻璃化转变所揭示的微观结构标志，计算基于相互作用的简单分子体系. 其中函数 $n(r)$ 代表其中心处于距某原子 r 处单位体积内的平均原子数，并与径向分布函数 $4\pi r^2 n(r)$ 有密切联系.

图 5.2 中由计算得到的密度随温度的变化特性应与第一章的图 1.1 与图 1.2 比较(注意到图 1.1 与图 1.2 中的比容正是图5.2中

密度的倒数）. 我们把随着温度降低从斜率高的直线(高热膨胀）到斜率低的直线的转折点认为就是玻璃化转变点 T_g.图 5.2 表明，对于$P = P_0$，在突然降温的淬火中，T_g 约为 $0.55T_0$. 除了研究由于突然降温（“淬火”）引起的液体→玻璃态转变以外，Abraham 还用蒙特卡罗法研究突然加压(“压挤”)，以及突然降温与突然加压同时进行(“压淬”=“压挤”+“淬火”)所引起的玻璃化转变. 对于 $T = T_0$ 时压挤的计算机模拟，Abraham 发现转变发生在 $P_g = 7P_0$.结合图 5.2，这表明在 $P = 0$ 时，T_g 约为 $0.48T_0$（即 $0.48\varepsilon/k$). 由此，$T_g = 0.48(\varepsilon/k)$ 确定了玻璃化转变温度与 ε 的联系，其中 ε 是基于 Lennard-Jones 势 $V(r)$ 的模型中分子互作用的特征能量.

通过对每一温度的大量位形下粒子动能和势能的平均，计算机实验还可以确定内能和焓作为 T 的函数. 由此得到的比热在 T_g 处有一阶跃，与图 1.8 和图 1.9 的 $c_p(T)$数据相似.

至此我们所讨论的是用蒙特卡罗法模拟玻璃化转变的**热力学**(或宏观的)现象. 计算机模拟也能提供有关这一转变的**微观**现象的信息，这方面是 § 5.3 与 § 5.4 的主题. 正如在 § 2.3.2 与 §2.6 中已经讨论过的，径向分布函数是非晶态固体最好的可以利用的实验资料. 径向分布函数为 $\mathrm{RDF}(r) = 4\pi r^2 n(r)$，这里的 $n(r)$代表中心处在离某原子 r 处单位体积内的平均原子数. 对于图 5.2 的“Lennard-Jones 玻璃”，Abraham 研究了函数 $n(r)$（示于图 5.3)，发现玻璃化转变的**微观结构**的标志可以清晰地辨认出. 图 5.3 画出了温度与比值 (n_{min}/n_{max})的关系，正如插图所示. 其中的 n_{max} 代表 $n(r)$的最近邻峰的峰值，n_{min} 是紧跟着的极小值. 在 T_g 附近比值的转折行为十分明显.

对于一系列不同末态温度 T（图中以 T_0 为单位)的淬火，径向分布函数随减小着的 T 的变化情况由图 5.4 给出. 在这一组计算机模拟的 $n(r)$ 曲线中，一个突出的特征是在玻璃相（$T < 0.5T_0$),

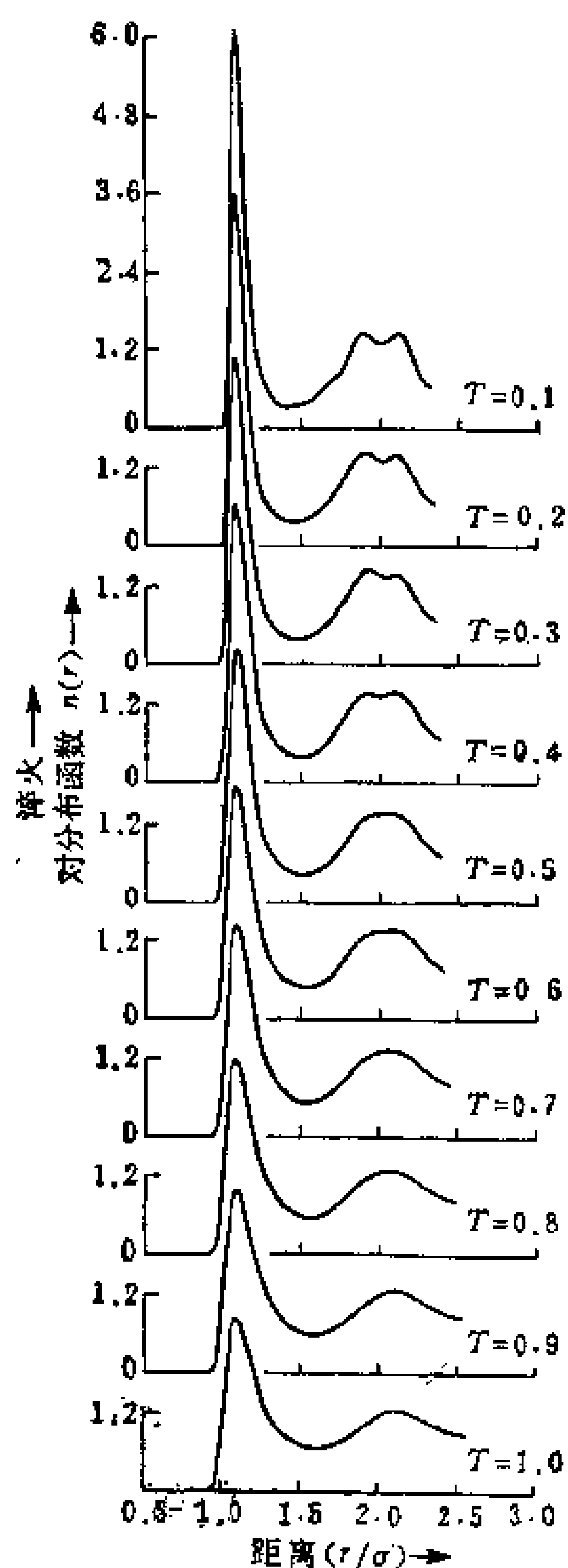


图 5.4 从温度 T_0 到不同的温度 T (以 T_0 为单位表示)对淬火所作的一系列蒙特卡罗模拟所显示的原子尺度的分布的变化. 当淬火到低温时清楚地呈现双峰分裂，标志了简单玻璃的无规密堆积结构(Abraham, 1980).

$n(r)$ 的第二个峰有明显的劈裂. 第二个峰的劈裂在以前曾遇到过，它是无规密堆积的标志，§2.6 的图 2.22 曾给以说明(以稍不同的形式，针对的函数是 $4\pi r[n(r)-n_0]$)，而且图 2.23 还指出了造成劈裂的两个小峰的第二近邻位形. 本节的动力学模拟与第二、三章的静态模拟结合在一起，产生了满意的结果，这里特别令人高兴的是基于相同大小的球所描述的元素玻璃的情形，因为这个模型可以作为描述元素非晶态固体的最简单而又可以接受的模型. 图 5.4 中的 σ 是 Lennard-Jones 势的大小的参数，它作为长度尺度所起的作用与图 2.22 中硬球直径 D 作为长度尺度所起的作用非常相近.

§5.3 玻璃化转变的自由体积模型

现在要介绍的理论是玻璃化转变理论中应用最广泛的一个. 它的吸引力在于其本身在概念上透彻清晰. 这就是自由体积模型. 它具有物理上的合理性和数学上的简单性，而且定性地预言了与液体↔玻璃态转变有关的许多实验结果. 基本概念是把原子和分子的定域或退定域的问题，从每一个分子所具有的可以活动的体积的观点去处理，或者把问题表述成对于分子的运动是否有足够的空间.

自由体积的概念很直观，极有助于理解涉及分子迁移性的现象. 然而在文献中常常表述得含糊不清. 最清楚的说明是借助于上节引入的硬球模型，这就是一些球对称的经典分子，彼此之间以(5.1)式的阶梯函数型排斥势发生相互作用. 图 5.5 给出了对硬球图象下自由体积的说明.

图 5.5 显示了二维硬球系统(即硬盘的集合)一种可能的位形. 对于这个特殊的位形，与三个分子所联系着的二维($2d$)自由体积已用阴影面积表出. 这些面积是完全确定的，并按下述方式

构成．对于某一给定的分子，比如图 5.5 中的 C，设想系统中所有**其它**分子都冻结在所考虑位形下的瞬时位置处．然后定出分子 C 的质心可以达到的空间区域，当然要满足约束条件，即(5.1)式的排斥势禁止它与邻近分子发生重叠．对于 C，其结果是图 5.5 下部的一个小阴影区．夹在相邻的五个分子间，分子 C 的自由体积很小．它被限制在由其它近邻分子决定的一个小单元内(在上节叙述的分子动力学的计算机模拟中，特定分子的自由体积可以通过让该分子有很轻的质量并观察该分子在运动中所扫过的空间区域来确定)．

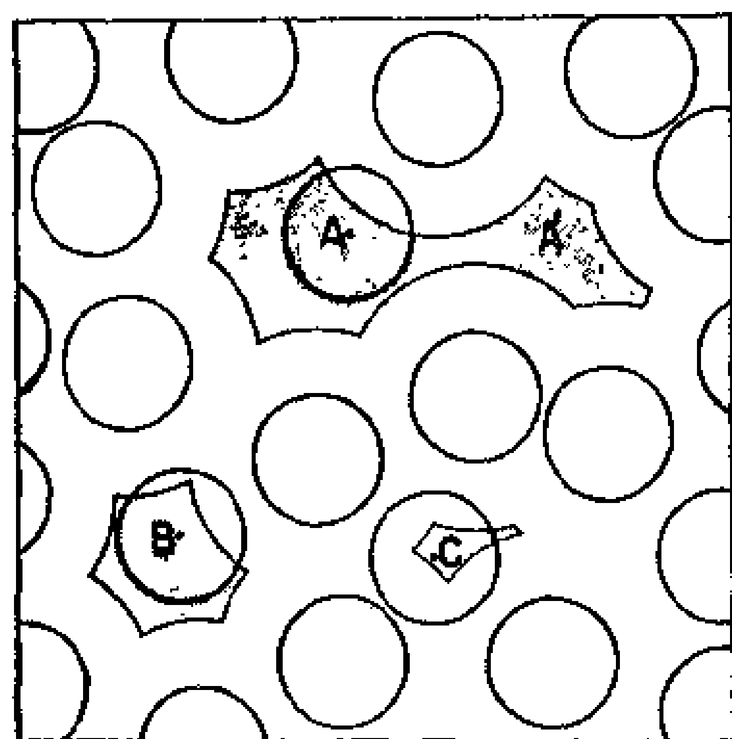


图 5.5　说明二维硬球系统自由体积的概念．阴影区代表在此位形下，三个分子的中心可达到的空间范围．分子 A 能扩散到"新位置"，而 B 与 C 限制在小区域内．

与 C 类似，图 5.5 还给出了分子 B 和 A 的中心可以达到的区域所定义的自由体积．B 的自由体积比 C 的大，但仍限制在由其近邻(6 个)决定的区域内．A 的自由体积更大，并且某种有趣的情况发生了．分子 A 在图中所示的位置上由 6 个最近邻疏松地包围着，A 的自由体积足够大，允许它有机会移至 A' 所示的位置去．

在 A′ 处分子仍由 6 个近邻疏松地包围着，但其中有 4 个与原来在 A 位置时不同。 实际上，$A \rightarrow A'$ 的位移代表平移一步或**扩散漂移**到一个“新位置”。分子 B 和 C 不能作这种运动。B 和 C 受到它们自由体积的约束，只能围绕由它们的近邻所决定的自由体积的中心作振荡式运动。A 通过位移可以自由“改变伙伴”，位移的大小与分子直径可比拟。

图中画出了 B，C 为一方和 A 为另一方之间的区别，它与图 1.7 中所显示的振动和平动之间的区别有密切的联系。关键在于，在图 5.5 所示位形中的这三个分子，A 有机会平移一步，代表对扩散(类似液体的)轨迹的贡献，就像图 1.7(b)那样；而 B 和 C 没有这种机会，只能作如图 1.7(a)那样的振荡(类似固体的)运动。这一区别是重要的，在下面对自由体积理论的发展中将作进一步的阐述。

尽管硬球模型代表对凝聚物质的一种极简化的观点，图 5.5 仍然说明自由体积概念提供了一个清楚的背景。 用符号 v_f 表示与一个给定分子相联系的自由体积，v 表示与该分子联系的总的局部体积。量 v 就是包围该分子的 Voronoi 元胞的体积，在图 2.5 中已说明过(对另一二维位形，其中分子的中心用黑点表示)。注意到 v_f 不同于 v 内的“空”体积，即 $v_f \neq v - v_{mol}$，这里 v_{mol} 是分子占据的体积(对图 5.5 的硬盘模型，$v_{mol} = \pi D^2/4$)。为了理解这一点，一个办法是考虑硬球的无规密堆积。 正如 § 2.4 中已经看到的，对于无规密堆积结构，填充因子 $\langle v_{mol}/v \rangle = 0.637$，因此在这种位形下，空体积所占百分比的平均值为 $(v - v_{mol})/v = 0.36$。但是既然这是密堆积位形，每一硬球都是互相挤在一起，故 $v_f = 0$。自由体积为零同时空体积仍相当大，这就清楚地说明，虽然这两个量之间有单调的、确定的联系(增加 $v - v_{mol}$ 必定也增加 v_f)，但它们是不同的量。

从自由体积的观点看来，液体↔玻璃态转变是**分子自由体积**

微观分布变化的宏观表现． 假定从液态一边通过降温接近转变点．在高温时，有足够大的自由体积，因而经常有扩散运动的机会（如图 5.5 中的 A），从而导至流动性．随着温度降低，物质的总体积 V 减少，总的自由体积 V_f 也随之减小．在某一温度，V_f 减到一临界值，低于这个临界值就**没有足够的空间让分子运动和作宏观流动**．发生这一转变的温度即 T_g，低于 T_g，物质变为非晶态固体．**当自由体积从体系中挤出足够量时就发生玻璃化转变．**

上面的唯象描述隐含着热膨胀，这一点以后还要回过来讨论．在这里，可以把上面提供的直观的、有吸引力的图象加以扩展，只要注意到上节对 Lennard-Jones 玻璃的蒙特卡罗模拟所得到的极有启发性的结果．在那些模拟中，发生玻璃化转变的体积，不仅可以由温度-淬火模拟确定(图 5.2)，也可以由压强-压挤模拟确定．对于这两种计算机实验，虽然体积的改变方式完全不同(降温对升压)，但我们发现玻璃化转变的体积**相同**．在分子动力学的研究中也发现了类似的结果，显然，这些发现支持了这样一个观念：体积是一个核心的因素．在这些研究中，非晶态固体形成时的密度可以转变为等价的硬球堆积百分比，并且发现它的值为 0.54，即约为无规密堆积结构相应的堆积百分比的 85%．因此，计算机研究建议，这种简单液体将把自己"锁定"到玻璃态，倘若相对于无规密堆积的多余体积减到原来的 18%．

以上我们把液体↔玻璃态转变定性的描绘成运动能力或自由体积的临界变化，现在进一步作深入的讨论．下面的处理是根据 Cohen 和 Turnbull (1959, 1961, 1970) 发展自由体积模型的一系列文章，以及后来 Cohen 和 Grest (1979, 1981) 所作的精彩的推广并与逾渗概念的结合． Cohen 和 Turnbull 关于自由体积的表述针对的是本章中一直集中讨论的那种类型的简单玻璃．一件有历史兴趣的事是注意到他们的工作使他们在 1959 年作出预言："假如冷到足够程度，即使最简单结构的液体也可以通过玻璃

化转变”。这一点很快就证明是正确的：60 年代通过对熔融金属的冷底板淬火(见图 1.4(c))发现了金属玻璃。

构成这一理论的四点简单假设是：

1. 可以把分子尺度的局部体积 v 和每一分子联系起来；

2. 当 v 达到某临界值 v_c 后，多余的即可认为是自由体积；

3. 在分子中重新分配自由体积并不需要消耗局部自由能；每一分子的自由体积 $v_f = v - v_c$ 随着总自由体积 V_f 不断的重新分配而涨落；

4. 仅当一个分子获得足够大的自由体积($v_f > v_f^*$)时，才发生分子的输运(像图 5.5 中 A → A′)。

第一个假设来源于原子尺度的结构的元胞图象，因此我们可以把 v 取成 Voronoi 多面体(图 2.5)的体积，后者是由体系瞬时位形下分子的位置定义的。这种元胞图象对玻璃或稠密液体那样的稠密相是正确的。取元胞体积作为确定局部位形的关键性参量。假设 2 是为了把元胞体积 v 和自由体积 v_f 联系起来而作的必要简化，它也支持了最简单的形式：$v_f = v - v_c$(从前面对硬球模型的讨论，我们注意到临界体积 v_c 必定稍大于分子体积，或许大一个略等于无规密堆积填充因子倒数的因子)。

根据自由体积模型，分子输运机制的核心物理概念包含在假设 3 与假设 4 之中。按照图 5.5 所说明的硬球模型下的自由体积概念，形容词“自由”自然是指每一个分子在其元胞内运动的自由程度。上述假设 3 对于自由体积一词的应用增加了一个重要方面：V_f 可以在体系的分子中自由地重新分配，亦即不消耗能量。自由体积模型远比图 5.5 的硬球模型普遍，它假定分子之间是以图 5.1 所示形式的真实势能函数发生相互作用的。在这一框架下将给出保持能量守恒的自由体积重新分配理论。

图 5.6 描绘了局部自由能函数 $f(v)$，它代表体积为 v 的元胞对总自由能的贡献。$f(v)$ 略等于从元胞内把一个分子移到无穷远

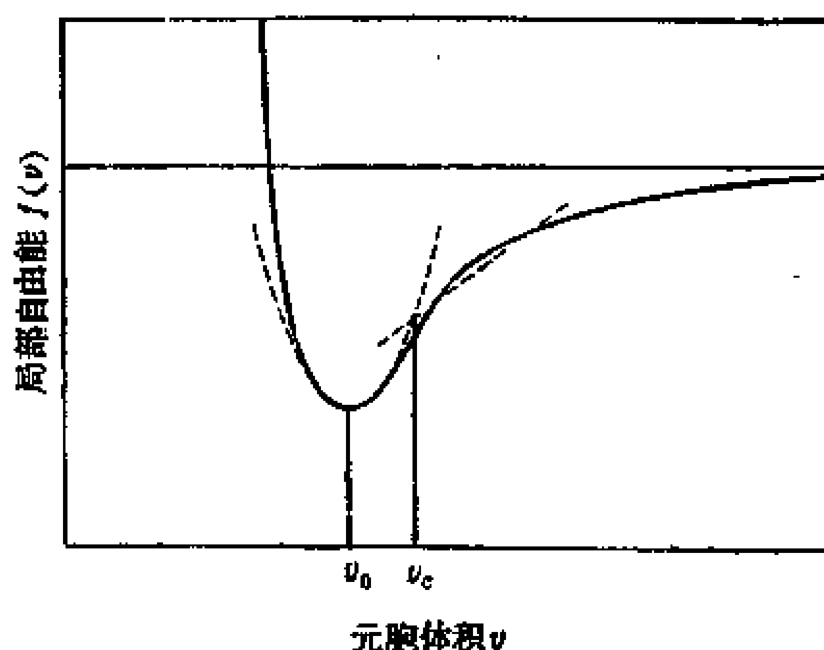


图 5.6 局部自由能作为元胞体积的函数的普遍形式及近似形式（虚线），后者为 Cohen 与 Grest (1979, 1981) 用以区别类固体和类液体的元胞.

所做的功的负值. 定性地说，$f(v)$ 的形状必定与图 5.1 所示的分子之间的基本相互作用势相似. 自由体积理论用图 5.6 中的分段虚线近似代表函数 $f(v)$

$$f(v)=\begin{cases} f(v_0)+\dfrac{1}{2}K(v-v_0)^2, & \text{当 } v<v_c; \\ f(v_c)+L(v-v_c), & \text{当 } v>v_c. \end{cases} \tag{5.4}$$

临界体积 v_c 的值密切联系于“精确的” $f(v)$ 的拐点，v_c 定义了一个分界线，它把体积离在 v_0 的极小值不远时二次的类振子行为与大元胞体积时的线性区分开. K 和 L 是常数，分别表征了二次型区与线性区的形状. 正是在这个模型函数 $f(v)$ 的线性区才允许相邻元胞之间自由交换自由体积. 两个体积超过 v_c 的相邻元胞之间可以转移体积增量，因为膨胀元胞能量的增加被收缩元胞能量的减少所严格抵消. 这就论证了自由体积模型第三个基本假设的合理性.

第四个假设包含分子输运的自由体积观点：**输运伴随涨落而**

发生，在此涨落中局部体积超过临界体积．当 v 超过 $v_c+v_f^*$ 时（v_f^* 是扩散一步所必须的最小自由体积），可以出现输运所必要的局部密度稀释，即出现分子大小的空洞，因而提供了输运的机会（图 5.5 中 $A \to A'$）．在较小的元胞体积下，分子运动是振荡式的；当元胞体积较大时，运动增加了扩散的形式．输运来源于涨落引起的这种空旷的位形．

下一步是考虑元胞体积的分布．在低温下，即在固态，$f(v)$ 限制在 v_0 所相应的极小值附近的二次型区．由于对 v 的依赖关系是抛物线形式，要使某些元胞的体积累积到显著高于平均大小，需要消耗的能量太多，因此总体积 V 在元胞之间的分配近似相同．然而在高温下，曲线中高于 $f(v_c)$ 的部分起作用了，出现了自由体积．自由体积在元胞中的分配是随机的．令 N 表示元胞（分子）总数，V_f 为总自由体积，并设 v_f 的变化范围分成间断的间隔，相应于间隔 i 的自由体积为 $v_f(i)$，元胞数为 $n(i)$．N 和 V_f 是守恒量；对每种位形，有 $\sum_i n(i)=N$ 和 $\sum_i n(i)v_f(i)=V_f$．出现一定的分布 $\{n(i)\}$ 所相应的不同方式的数目为 $W=N!/\prod_i n(i)!$．在给定的 N 和 V_f 下，变到连续极限（将 $n(i)/N\delta(i)$ 代之以 $\delta \to 0$ 极限下的连续分布 $p(v_f)$，其中 $\delta(i)=v_f(i+1)-v_f(i)$），再求使 W 为极大的相应的分布，即得指数形式的 $p(v_f)$，其中 $p(v_f)\mathrm{d}v_f$ 代表元胞的自由体积处于 v_f 和 $v_f+\mathrm{d}v_f$ 之间的概率（推导是标准的，完全类似于麦克斯韦-玻尔兹曼统计中所用的．这里的 V_f 起着麦克斯韦-玻尔兹曼统计中总能量的作用），其结果为

$$p(v_f)=(N/V_f)\exp[-(N/V_f)v_f].$$

现在，根据自由体积在元胞中的分布 $p(v_f)$，可以导出流动性（η^{-1}，η 为粘滞性），它正比于分子具有超过 v_f^* 的自由体积的概率：

$$\eta^{-1} = \text{const} \cdot \int_{v_f^*}^{\infty} p(v_f)\mathrm{d}v_f = \text{const} \cdot \exp[-Nv_f^*/V_f]. \quad (5.5)$$

方程(5.5)把流动性和总自由体积 V_f 联系起来了。上式还可以改写成 $\eta^{-1} = A'\exp[-B'/V_f]$，通常称为 Doolittle 方程。若将 V_f 近似代以 $\alpha(T - T_0)$，其中 α 为玻璃化转变点附近的热膨胀率，T_0 代表自由体积为零时相应的温度，则得另一表达形式 $\eta = A\exp[B/(T - T_0)]$，这正是 §1.4 已叙述过的 Vogel-Fulcher 方程。它描述了在高于 T_g 的温度下，许多玻璃形成的液体所具有的粘滞性对温度的陡变特性。由于 V_f 出现在(5.5)式的指数上，于是随着 T 的降低自由体积逐渐减小这一点，导致分子迁移率的急剧减小。

上面出现的热膨胀率 α 实际上是 $\alpha_{液} - \alpha_{玻璃}$，即液体与玻璃相的热膨胀率之差。正如在图 1.1 和图 1.2 中已看到的，$\alpha_{玻璃}$远小于 $\alpha_{液}$。在固态，热膨胀是由于分子之间相互作用的非简谐性而引起的。对于完全简谐性的固体(实际上没有)，热膨胀为零。对于由(5.4)式给出的自由体积形式的局部自由能，显然热膨胀仍很小，除非温度足够高以致有相当数目的元胞进入 $f(v)$ 的线性区。当局部自由能的值小于 $f(v_c)$ 时，函数 $f(v)$ 相对其极小值是对称的，并且是简谐(抛物线)形式。当 $v > v_c$ 时(即当分子有足够的能量进入图 5.1 的相互作用势在大间距下的弱作用区)，才呈现非对称性和明显的非简谐性，从而开始出现与具有显著自由体积的液体对应的高热膨胀率的特征。

§5.4 自由体积，公有熵和逾渗

正如直到目前为止所讨论的那样，自由体积模型提供了分子迁移率的物理图象，并简单地论证了高于 T_g 时它随温度的变化。在第一章里，特别是联系到图 1.10 所说明的剩余熵变为零，曾经表述了这样的观点，即玻璃化转变可以合理地解释成平衡热力学

相变(尽管需要根据动力学效应作修改). 现在我们来介绍 Cohen 与 Grest (1979) 雄心勃勃的努力,他们推广了自由体积理论以适合于热力学行为与玻璃化转变. 他们的理论涉及体系的熵，也是逾渗理论的重要应用.

在方程(5.4)及图 5.6 中对局部自由能函数 $f(v)$ 所采用的分段描述形式,本质上是将 $v < v_c$ 和 $v > v_c$ 的元胞加以区别. $v < v_c$ 的元胞处于 $f(v)$ 的二次型的类振子区,因而称为**类固体的**;$v > v_c$ 的元胞处于线性区，称为**类液体的**. 只有类液体的元胞才有自由体积. 这里所描绘的类固体的和类液体的区别，归根到底是单个元胞的区别,即以前讨论过的在图 1.7 的(a)与(b)或图 5.5 的硬球分子 C 与 A 之间的振动和扩散的区别.

把元胞分成两类这一点,自然导至了逾渗概念的引入,借助非常示意性的图 5.7 可以说明，为了简单起见已设成二维正方形点阵(更真实的图需要包括元胞大小与形状的分布这些重要方面,像图 2.5 的 Voronoi 泡沫体). 在图 5.7 中虽然有三组分开的类液体元胞,但其中只有**一个是类液体集团**. 原因在于,这里所涉及的逾渗过程与经典逾渗稍有不同.

要使图 5.7 右上方的孤立类液体元胞改变体积，必须其周围

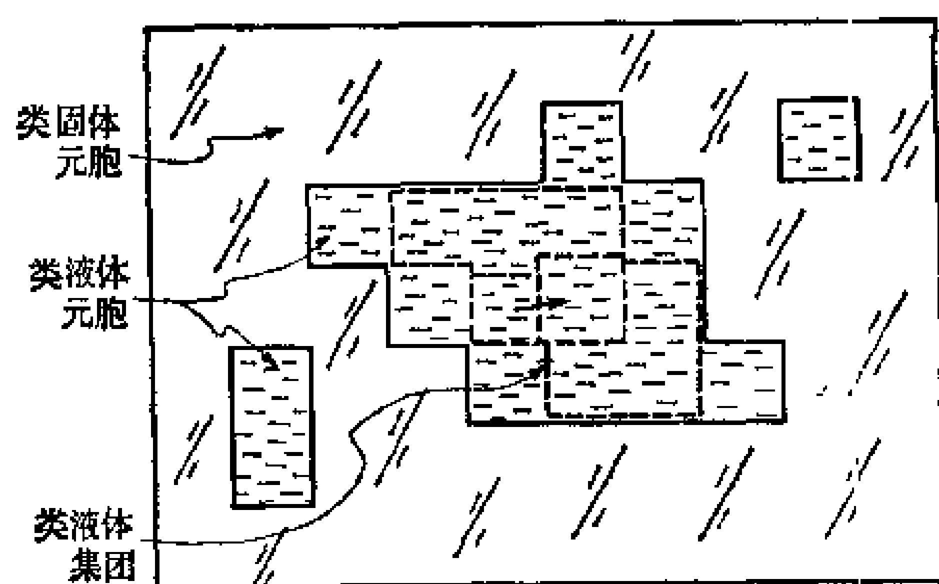


图 5.7 类液体集团

类固体元胞的体积有相应的净改变以补偿. 由于类液体元胞处于 $f(v)$ 的线性区,而类固体元胞在二次型区,上述改变将引起局部自由能之和的改变. 也就是说,由于这个元胞改变时会引起总能量改变,因此孤立类液体元胞不能与其相邻元胞自由交换体积. 类似地,在图5.7左下方的两个相邻的类液体元胞之间重新分配自由体积,必定涉及周围类固体元胞的改变,因而一般地说将引起能量消耗.

要使一对类液体元胞可以自由交换自由体积,它们必须彼此是最近邻,**而且**它们必须有足够多的相邻的类液体元胞,以保证没有类固体元胞也被迫改变. 图5.7中心的两个元胞属于这种情形,图中的箭头表示自由体积的交换. 这样的元胞称为属于同一个**类液体集团**. 在这种集团中,必须满足超过通常的逾渗联结性的要求,这种逾渗称为**高密度逾渗**,在上一章末曾讨论过. 对于配位数为 z 的点阵,仅当一个[已]占座的毗邻有 m 个或更多个[已]占座时,这个[已]占座才被认为属于一个集团(这里 $m>1$; 若 $m=1$ 就是普通逾渗). 图5.7所代表的是 $z=4$, $m=3$ 的情形,图中显示了包含8个元胞的一个类液体集团,由虚线框出的区域表示. 在这个集团内,自由体积的重新分配可以自由地进行,因为 $f(v)$ 的线性,一个元胞获得的能量被相邻另一个元胞失去的能量严格抵消.

正如§5.1末曾经指出的,逾渗进入玻璃化转变的自由体积理论的道路,与前面讨论的逾渗进入凝胶化过程的道路正好**相反**. 在凝胶化转变中,注意力集中在由结构单元(体系中的"粒子")组成的联结集团上,而图5.7中我们所感兴趣的是比较空旷的类液体元胞形成的低密度集团(粗略地说,指体系中的"空穴"). 这种角色反串在物理学中经常出现. 一个极好的例子是李政道关于核子中夸克禁闭的模型,它类似于超导球内排出磁通量的里边↔外边的映射.

令 p 表示类液体元胞的百分率，p_c 表示适当的逾渗问题（高密度逾渗，具有合理估计的 $m \approx z/2$）的逾渗阈值．若以 $p(T)$ 表示类液体元胞的百分率与温度的关系，那么条件 $p(T) \approx p_c$ 可以大体认为决定了玻璃化转变的转变点．当 $p < p_c$ 时，只存在有限大小的类液体集团，而非晶态体系处于固态．当 $p > p_0$ 时，体系中出现无穷大的类液体集团，因而提供了长程分子输运的机会．然而，从上一章已经知道，当刚刚超过逾渗阈值时，逾渗通路的纤细的分形维数使转变的特征变得缓和了．

Cohen 与 Grest 发展的关于玻璃化转变的自由体积的热力学理论数学上很复杂，不可能在此深入讨论．但是他们的理论的某些特征这里将作概述．其中一个主要的要点是明显地计及了与类液体集团相联系的**公有熵**．

公有熵是熵的一部分，它量度了**扩散**（不是振动）对密度涨落的贡献．公有熵定义为分子体系与为了比较而构造的参考体系之间的熵差，后者指分子均限制在单个的元胞中．对于像图 5.5 所示的硬球分子体系，参考体系就是无规密堆积的非晶态固体，其元胞就是 § 2.4 的无规密堆积的泡沫体中的 Voronoi 多面体．当所考虑的分子体系的密度几乎大到参考固体的密度时，扩散的贡献可以忽略，公有熵变为零．当体系的密度逐渐减小时，公有熵增加，直到体系是液体时公有熵占主要地位．公有熵的增长是玻璃态↔液体转变的一个基本特征．

在 Cohen-Grest 理论中，公有熵是通过类液体集团而进入的．（实际上下面提到的"类液体"集团还要满足一个适当的附加条件：集团的总自由体积超过 v_f^*．v_f^* 是前面在自由体积理论的基本假设中引进的量，它代表分子经历一个扩散步所必须的最小自由体积）．在类液体集团中，比如图 5.7 所示的例子中的 6 个分子，每一个分子**随着时间发展在整个集团内运动**．每一个分子均可达到整个集团所占据的空间的任何地方，亦即它们共享集团的体积．

在集团的诸元胞中自由体积的分布所相应的不同方式数目联系着它对公有熵的贡献．显然，公有熵来自分子的**退定域**，即脱离它们单个元胞以及随后在遍及集团的公有体积中的运动．因此，公有熵依赖于类液体集团的分布，对公有熵的一个重要贡献来自无穷大的(逾渗)集团(倘若它存在的话)．

在 Cohen 与 Grest 的统计力学处理(1979，1981)中，包括了(尤其重要的)图 5.6 的局部自由能函数、逾渗集团大小分布 $n(s)$ 的一个解析近似式($n(s)$是大小为 s 的类液体集团数，对图 5.7 的例子，$s=8$)、以及逾渗临界指数 β．其中，类液体元胞的百分率 p 与元胞体积分布 $N(v)$起了核心作用．$N(v)dv$ 代表体积处于 v 与 $v+dv$ 内的元胞数． p 与 $N(v)$之间有下列关系

$$p=N^{-1}\int_{v_c}^{\infty}N(v)dv, \tag{5.6}$$

其中N为元胞（分子）总数．总自由能F包括$\int N(v)f(v)dv$ 和 $-TS_{公有}$，其中 $S_{公有}$代表公有熵．正由于 $S_{公有}$与类液体集团的统计分布 $n(s)$ 有关，因而它把逾渗理论的信息结合了进来．图 5.8 是 $S_{公有}(p)$ 的示意图，它给出了公有熵作为类液体元胞百分率的函数的定性行为．可以看出在 $p=p_c$ 处一定的“事件”发生了．随着 p 的减小，当达到 p_c 因而逾渗的类液体集团解体时，$S_{公有}$陡然下降．在这一点的斜率依赖于逾渗临界指数 β．由于 $\beta<1$，故发散．对于普通的逾渗，由上一章知道，在三维情形下，有 $\beta=0.4$．

为了从 $S_{公有}(p)$ 建立玻璃化转变的平衡理论，Cohen 与 Grest 合理地选择了自由能 F，得到确定 p 的自洽条件，最后确定其温度依赖关系 $p(T)$．对于图 5.8 所示的 $S_{公有}(p)$的形式，他们找到一个一级相变：随着温度降低，p 减小，然后在临界温度从高于 p_c 的一个值不连续地跌落到低于 p_c 的另一个值． 这个结果并不完全令人满意，因为正如第一章已描述的，在接近 T_g 时所观察到的体系的热力学行为表明，转变是二级相变．为了消除这个差别，一方

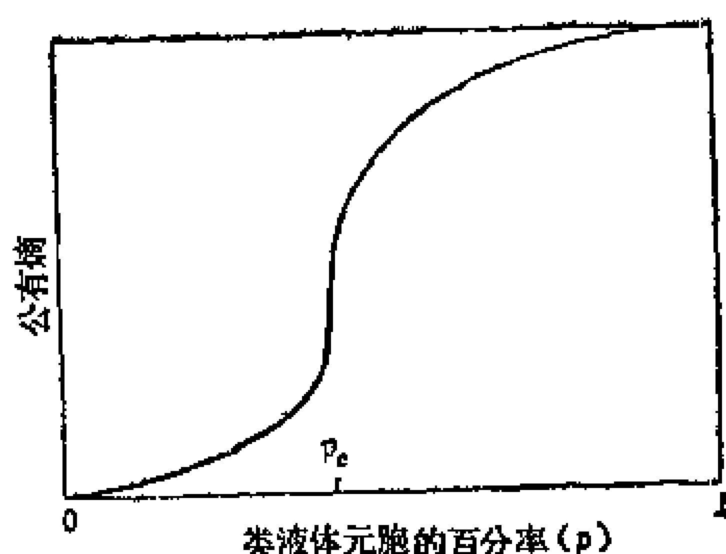


图 5.8 根据 Cohen-Grest 对玻璃化转变的逾渗表述形式所得到的公有熵作为类液体元胞百分率的函数的略图

而可以将类液体和类固体元胞之间尖锐的区别缓和化，因为所用的 $f(v)$ 的分段形式本来就是对图 5.6 中光滑曲线的一种近似．这一修改有可能消除 $S_{公有}$在 p_c 点无穷大的斜率,因而导至二级相变．我们还知道在 T_g 附近动力学效应是重要的．在 T_g 以上，p 随 T 的降低而连续减小．为了使 p 改变，类液体元胞与类固体元胞之间必须交换体积，由于需要消耗能量，故这并不是自由交换．因此，Cohen 与 Grest 争辩说，低于 T_g 时，$p(T)$ 的降低不是热力学平衡过程，他们还证明他们理论中所包含的弛豫时间效应可以成功地解释所观察到的热力学性质以及像 $T_g(\dot{T})$ 这类效应(T_g 随淬火速率的改变)．他们的分析发现，观察到的弛豫时间的弥散与类液体集团表面对体积比的弥散性有关．

§ 5.5 电子态和金属↔绝缘体转变

现在我们转向非晶态固体物理的另一个基本的定域↔退定域现象，它涉及的不是原子而是电子的运动．无序引起的电子定域这个题目甚至比前几节所讨论的原子运动的情况(玻璃化转变)更为

深刻．液体↔玻璃态转变基本上可以按照分子运动的经典图象来理解(量子力学主要用于确定分子之间的相互作用，它在假设元胞的自由能形式时起了基础作用)，然而电子现象本质上是量子力学性质的．此外，这个现象的许多重要特征反映了概念上不同于对结晶固体中电子的传统量子力学处理．

为了引入某些主要概念，也为了看出无序引起的定域问题和其它一些电子现象的来龙去脉，在表 5.1 中我们比较了三种原子尺度的金属↔绝缘体转变．

表 5.1 中所考虑的第一类转变，是一种包括在结晶固体电子态的布洛赫理论或能带理论框架里的转变．下面将简单回顾能带理论的基本要点．为了表述简单，采用一维形式(三维的推广可以直截了当地得到，例如代替 kx 以 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}$ 等等)．

表 5.1　安德森转变与其它金属↔绝缘体转变的比较

转　变	电子波函数		特征能量	金属↔绝缘体转变中的变化	定域化判据
	转变的金属一边	转变的绝缘体一边			
布洛赫	扩展的	扩展的	带宽 B	部分满带→全部满带或空带	——
莫　脱	扩展的	定域的	电子-电子 (e^2/r_{ij}) 关联能 U	关联引起的定域	$U>B$
安德森	扩展的	定域的	无规位置能量分布的宽度 W	无序引起的定域	$W>B$

能带论是单电子的独立粒子理论，它假定任一电子存在一组定态，所有电子在这些态中的分布遵从费米-狄喇克统计．这些态 ϕ_{nk} 通过解薛定谔方程　$H\phi_{nk}=E_{nk}\phi_{nk}$　确定，其中 H 为哈密顿算符，除了包括电子的动能项 $p^2/2m=-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{d^2}{dx^2}$ 以外，它还包

括晶体势能项 $V(x)$. 引入 V 是为了计及该电子与晶体内所有其它粒子的相互作用. 晶体结构具有平移周期性, V(因而 H)也有相同的周期性, 亦即 $V(x+a)=V(x)$, 这里 a 为点阵常数. 由此得出波函数是形式为 $e^{ikx}u_{nk}(x)$的布洛赫函数, 其中函数 u_{nk} 是周期性的, 即 $u_{nk}(x+a)=u_{nk}(x)$, 它调制了波函数的平面波部分 e^{ikx}. 表征每一波函数的量子数是波矢 $k(-\pi/a<k<\pi/a)$; 整数 n 为能带指标, E_{nk} 或 $E_n(k)$ 与晶体动量 $(\hbar k)$ 的函数关系决定了结晶固体电子的能带结构. 每一个带可以容纳 $2N$ 个电子, 其中 N 为晶体中的元胞数, 因子 2 来自自旋简并.

根据布洛赫(更恰当的提法是布洛赫-佩尔斯-威尔逊)晶体电子论, 固体是绝缘体, 倘若每一能带或者是完全占满的, 或者是完全空的; 固体是金属倘若至少有一个带是部分满的. 在零温时(经常假定如此为使金属和绝缘体能极尖锐的区别开), 低于费米能 E_F 的所有态都被电子占据, 而能量高于 E_F 的态是空的. 对于金属,能带结构和电子数是这样的, 以致 E_F 落在能带内, 因此这

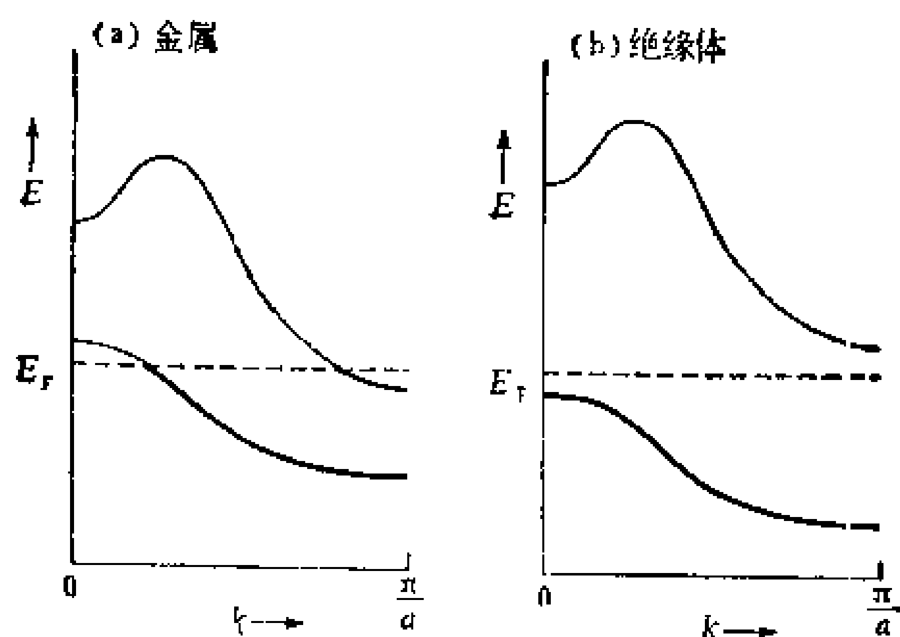


图 5.9 根据布洛赫的晶体电子论, 通过一个消除满带和空带之间的重叠的能带结构的改变,可以发生金属↔绝缘体转变.

个能带只是部分满的．对于绝缘体，E_F 落在两个带之间，并且有一能隙分开最高的满带（价带）和最低的空带（导带）．

表 5.1 第一行所示的这种金属↔绝缘体（M↔I）转变可以用图 5.9 给出的能带结构的示意图来说明．一个由具有偶数电子的原子组成的晶体，足以占据偶数个带，这样的晶体接近一种边界情形：包围着费米能级的两个能带或者能量刚有重叠（如图 5.9(a)），或者刚好不重叠（如图 5.9(b)）．这时，压强或温度的很小变化可能引起晶体的能带结构从一种情况跨越到另一种情况．这种能带重叠的金属↔绝缘体转变发生在镱中，压强的变化引起图 5.9的(a)类与(b)类能带结构之间的跨越．有趣的是注意到，大家熟悉的"半金属"材料石墨在标准温度和压强下正好处于这个边界的金属一方，但却没有办法消除能带的重叠而打开一个如（b）中的能隙．

正如表 5.1 第一行已经指出的，在上面这种类型的转变中，无论在金属一边还是绝缘体一边，在 E_F 附近的电子波函数都是**扩展态**．这种波函数在整个固体内到处都有可估计的振幅．对于晶体，这就是布洛赫函数，具有图 5.10(a)所勾画的形式．图中的实线代表 ψ 的实部（或虚部），虚线代表相应于波矢本征值 k 的平面波包络．对于图 5.10(a)所示的这一特定的布洛赫函数，k 近似为 $0.3(\pi/a)$，相应的波长为 $(2\pi/k)$，略小于 7 个晶格常数．

对于非晶态固体，k 不是一个好量子数，因为要使布洛赫函数的解成立，必须存在晶体长程序，当不存在长程序时，上述解不成立．当然，在非晶态固体中完全不存在这种长程序．对于玻璃中的电子态，像图 5.9 所示的 $E_n(k)$ 的能带图没有意义．这是对于非晶态固体能带理论不适用的一种明显方面．尽管在这类固体中也存在扩展的电子态，而且还很重要，但是它们不能用像晶体那样的量子化波矢值来表征．

与非晶态固体关系最密切的一种金属↔绝缘体转变是**安德森转变**，它已列于表 5.1 的最后一行并将在下节中简单描述．在安

德森转变中，绝缘体一边所对应的不是满带中的扩展态(如在晶体的布洛赫类型的转变中的情况那样)，而是**定域的**电子态. 定域态的含义在图 5.10(b)中示出. 波函数集中在仅仅几个原子组成的区域内，而在固体中其它处的振幅很小，可以忽略，离开基本上包含了全部概率的小区域，波函数的振幅随距离而指数衰减. 这种行为由图 5.10(b)波函数包络的虚线示意地描述，它在离开定域中心很大的距离 R 处按 $e^{-\alpha R}$ 衰减. 由于明显的理由，量 α 称为**定域长度的倒数**，对于一个给定的定域态它是一个重要的参量.

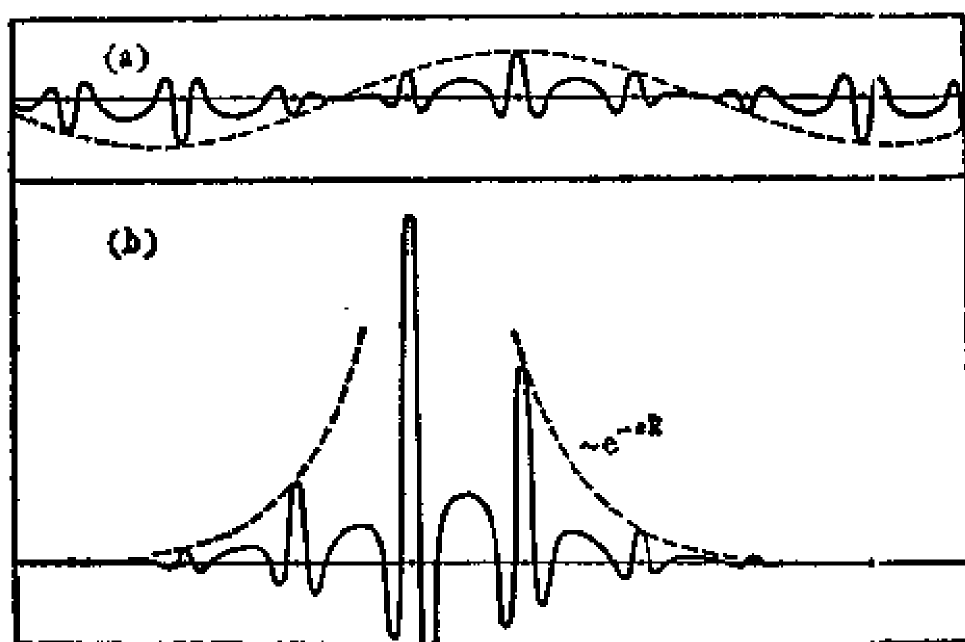


图 5.10 扩展与定域的电子态之间的区别. (a)中显示了布洛赫型扩展态波函数; (b) 中给出了定域态波函数.

在结晶固体中，定域态常常由于化学杂质而引入. 一个熟悉的例子是晶态半导体中的施主杂质，例如晶体硅中的磷原子，这里，与杂质原子联系的类氢束缚态以分立的能级形式落在主晶的能隙内. 这些态对于主晶(没有化学杂质和结构缺陷的理想晶体)来说是**外来的**，而全部内禀态都是扩展的布洛赫函数. 与此相反，我们将看到，无序引起的定域态对于非晶态固体是**内禀的**，它们的能级形成一个**连续谱**，而不是像晶态半导体中外来态那样的分立

谱.

在进一步讨论无序引起的定域和安德森转变以前，引入下面的概念是有用的，这些概念涉及表 5.1 中间一行所示的那类金属↔绝缘体转变，这个转变和其它一些极其深刻的理解一样，是莫脱对凝聚态物理学的贡献，**莫脱转变** (Mott，1949，1974) 无论是哲理上还是物理上都联系着安德森转变. 从哲理上说，两种转变都清楚地显示出用于描述晶体电子的传统理论 (布洛赫函数，能带结构等等)的破产. 在解释晶态固体电学与光学性质上经常获得成功的能带理论，对于这种情况完全失败(本质上的). 从物理上看，两者之相关在于存在着这两个效应都有的一些固体，一个有趣的例子是磷掺杂硅(Si: P)，将在下节描述.

莫脱转变揭示了在一定条件下固体的单电子或独立粒子理论失效. 由于明显的物理理由，所考虑的是晶体情形. 设想由单原子组成的固体，其中的原子在孤立时包含一个闭壳层的原子芯和一个外层电子，例如碱金属原子. [Adler (1982)用 Na 为例对莫脱转变给了一个精彩的描述]. 在晶体电子态的量子力学计算中，标准的方法是假定原子核固定在晶格的格点位置上(核围绕平衡格点位置的运动，即声子激发，是后来加入的). 在对单个碱金属原子作了恰当的考虑后，用实际晶体已知的体心立方的晶格常数 a_0 进行了能带结构的计算，很好地复现了金属性固体的性质. 这个晶体是一个金属，因为最高能带只是半满带，其原因是每一元胞只有一个电子，故在能带的 $2N$ 个态中只有 N 个电子去占据.

然而，莫脱(1949)对在**不同**的晶格常数 a 下进行的这种计算的含义提出了一个基本问题. 对所有凝聚态物理学家都熟悉的一个假想实验是一个逐渐凝聚的过程，即把原子从"无穷远"移到所观察的固体结构的格点位置上，中间通过假想的一组结构，其晶格常数 a 取 $a=\infty$ 与 $a=a_0$ 之间的一切可能值. 假设把 a 值取得很大，比如 1m，并重复上述计算. 由于平移周期性仍保持，单电子解

仍为布洛赫函数,最高能带也是半满的，因而仍预言材料是金属。但这显然是荒谬的．实际上我们处理的是一组**孤立**原子，真正的解必定只能是原子的解．以钠为例,正确的结果应对应于中性的、非相互作用的 Na 原子的集合． 我们所感兴趣的电子占据最外层($3s$)轨道——每一原子有**一个**． 在任一原子上有两个 $3s$ 轨道**都是空**的或**都被占据**的位形**不可能**发生,但若解是布洛赫函数,则一定会出现.这两种位形要消耗很大的能量,因为在一对中心孤立原子之间一个电子的这种转移 ($Na + Na \to Na^+ + Na^-$)需要的能量为 $I - A$，其中 I 代表从一个中性原子移去一个外层电子 ($Na \to Na^+ + e^-$)所需要的能量，A 为电子亲合势，代表把电子附到另一原子上($Na + e^- \to Na^-$)所放出的能量，A 远小于 I。

上面的论证表明，在原子极限下 $a \to \infty$ 能带理论不能解释最高能带是半满的体系． 这一失败的物理原因可借助图 5.11 来阐明．图中给出了在独立电子图象下的两种电子位形，它们有相同的势能．在图 5.11 的位形(b)中，两个外层或价电子(对 Na 的情形，每个 Na 原子贡献一个 $3s$ 电子)已从(a)位形中它们原来的位置移到另一元胞的平移等价位置． 由于晶体势 $V(r)$ 的平移周期性 ($V(r)$ 近似代表一个电子与固体中所有其它 10^{24} 个带电粒子,包括所有其它电子的**平均**相互作用)，在独立粒子图象下位形(a)与(b)有相同的势能．这显然是不合理的． 由于价电子之间的排斥性库仑作用(一对电子为 e^2/r_{12}，r_{12} 是电子 1 与 2 的间距)，(b)位形的能量比(a)位形要高得多． 与(b)中所示的电子挤在一起相联系的这一能量消耗是一个“多体效应”，在单电子理论的独立粒子图象中没有考虑到．

因此单电子理论不能区别像图 5.11(b)的位形和像 5.11(a)的位形，因为它不能察觉它们能量上的不同．然而在实际固体中，电子的运动之间肯定有关联，以避免像图 5.11(b) 那样的彼此接近、能量上不利的位形．能带理论由于**忽略了电子关联而高估了的那**

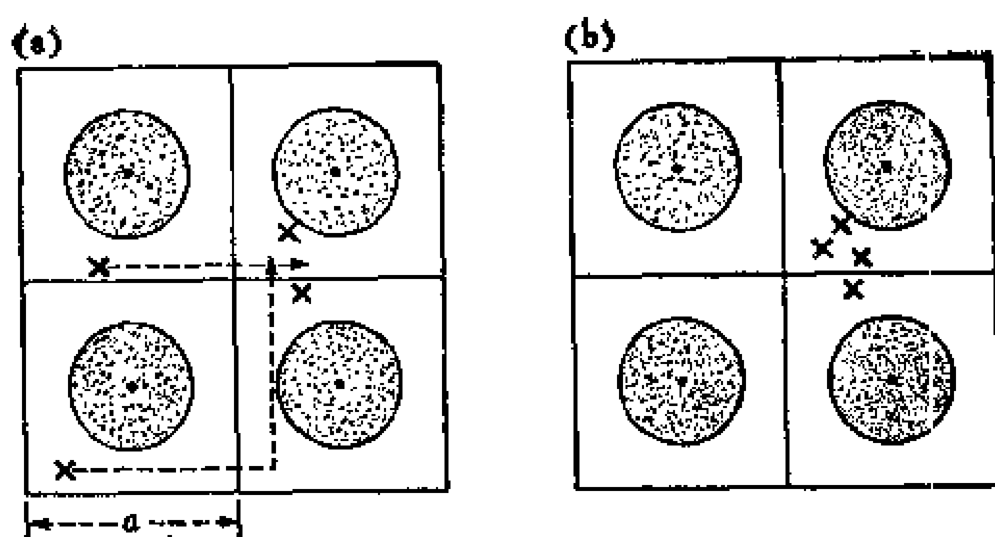


图 5.11　在晶体的四个元胞区域内的两种电子位形．阴影的圆表示离子心；"×"表示价电子的位置．虽然(b)位形的能量肯定高于(a)位形(由于(b)有更大的电子-电子库仑能)，但是，在独立电子近似下两种位形有相同的能量．按照后一理论，唯一的是每一电子在其元胞内的位置．在实际固体中，电子的运动互相关联以减小像(b)这样的高能量位形出现的频数．

部分基态能称为**关联能**．莫脱转变概念中的关键点在于，在一定的条件下，关联能使固体具有绝缘体的基态，而忽略关联的能带图象却可能错误地预言它是一个金属．这种固体（例如 NiS_2）称为**莫脱绝缘体**．出现这种固体所需的条件显示于图 5.12 中．

图中原子由势阱表示，每个原子的一个价电子在孤立原子极限下占据在一个束缚态能级上，图中用每一原子势阱处的水平线表示．在晶体中，这个能级导至带宽为 B 的能带，描绘在图的左端．相对于自由原子的能级，晶体能带的能量展宽了，大致是从 $-B/2$ 到 $+B/2$．由于能带只是半满的，晶体中价电子的平均能量约为 $-B/4$．能量相对于自由原子是降低了，这也是金属内聚力的原因．能量降低来源于动能的减少，这是由于在晶体中电子去定域而变成扩展态．去定域使波函数的振荡变得平滑，因而动能（∇^2）对总能量的贡献减小．当相邻原子的轨道之间几乎没有什么重叠时，这一能量降低影响较小，因为这时使波函数平滑化的可能性很小，后者需要通过来自不同原子的、具有相反曲率的波函数区之

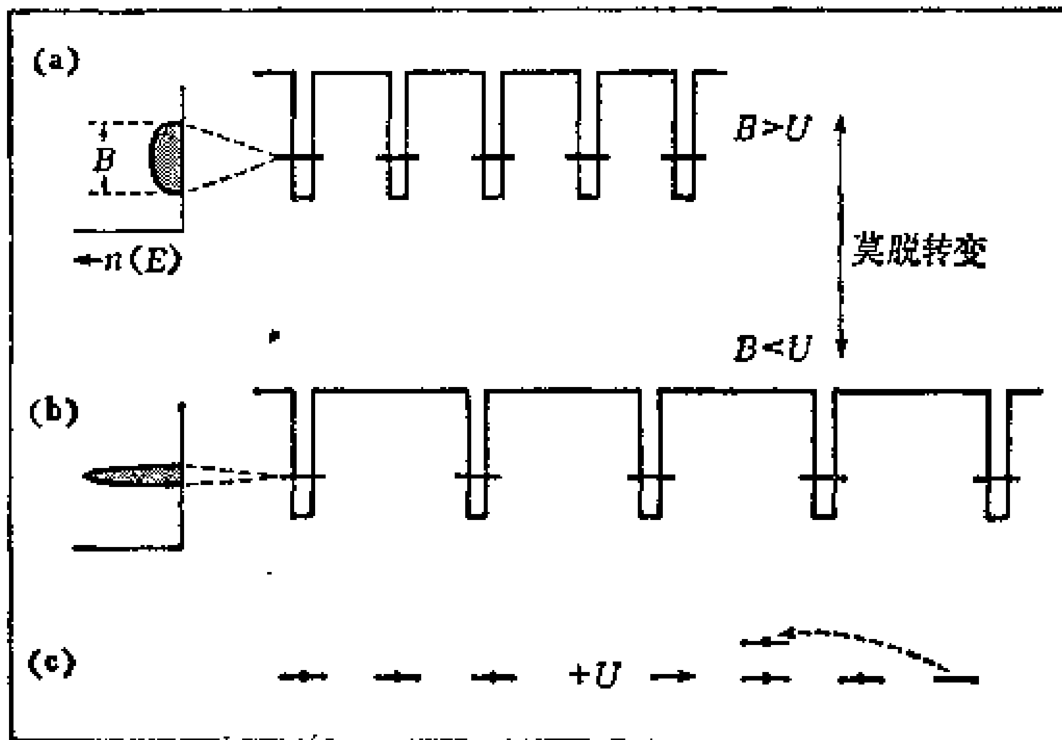


图 5.12　莫脱转变的示意图．当电子能带宽度 B 减小（通过增加原子-原子间距）到小于同一位置的电子-电子关联能 U 时，关联引起的定域发生．

间的干涉才能实现．由此可见，B 随晶格常数的增加而减少，这可以从图 5.12 的(a)与(b)之间的区别看出．显然，当 $a\to\infty$时，带宽变为零．

现在我们来考虑按照能带理论已被略去的关联能，两个价电子双重占据一个原子所消耗的能量用 U 表示，它等于两个电子 1 和 2 处于同一原子位置的轨道时的库仑能的平均值 $\langle e^2/r_{12}\rangle$．$U$ 的意义由图 5.12(c)给出．在图 5.12(a) 与 5.12(b)中，在每一势阱处的水平线可以很好的代表孤立原子中价电子的能级．这个能级是二重简并的，可以容纳自旋相反的两个电子．同一能级可以占据的电子数为 0，1 或 2．但这个观点**忽略了** e^2/r_{12} 相互作用．当**两个**电子占据相同的位置时，我们知道会有排斥能，因而使能量增加．由于库仑作用 e^2/r_{12}，导至能带与占据数有关，这一点可以用图 5.12(c)的等价二能级图来代表．每一点阵座有两个能级．下

能级相应于图 5.12(a) 与 5.12(b) 中的能级，是为占据原子的第一个电子准备的.上能级实际上只有当下能级已占据时才存在，它被提高了 U 并且是为占据该点阵座的**第二个**电子准备的. 当然，在有两个电子存在时，指定"第一个"电子和"第二个"电子只是为了表述方便，因为正能量 U 是两个电子相互作用(e^2/r_{12})的结果. 正如前面讨论过的，在原子极限下有 $U = I - A$.

在忽略 U 的独立电子处理中，波函数是布洛赫函数，故每个电子处于任何点阵座的概率相等，而与该点阵座另一电子态是否占据无关. 空的、单重占据、和双重占据点阵座的概率分别为 1/4，1/2，1/4. 认识到每一双重占据点阵座确实增加能量 U 以后，我们就可以理解，若采用退定域波函数，就不可能描述电子有尽可能避免相遇的倾向，因而说明了必须引入每个电子的**平均势能消耗** $U/4$. 既然我们已经知道形成能带时**平均动能减少**约 $B/4$，于是得出：若 $U > B$，则**关联所消耗的能量将超过退定域所获得的能量**.

于是，莫脱绝缘体出现的条件为：

$$U > B \quad (\text{关联引起的定域}). \tag{5.7}$$

若此不等式判据满足，则电子是定域的. 不像布洛赫型的金属↔绝缘体转变(其中扩展态对两边都适用)，莫脱转变是电子态的退定域↔定域转变. 像图 5.12 的 (a)↔(b) 所示的那样，当原子之间距离的改变引起价电子系统两种特征能量(带宽 B 与电子-电子关联能 U)相对重要性发生改变时，出现莫脱转变.

莫脱转变具体体现了凝聚态物理学中一个反复出现的题目，即：**低密度极限下的电子定域标志着在该区域内势能超过动能.** 这个题目早先的形式是维格纳点阵的概念. 维格纳曾经建议，低密度低温的电子气会晶化，电子定域到点阵座附近.设想电子在一个均匀"凝胶状"正电荷背景(体系保持电中性)中运动. 例如它们定域在间距为 a 的点阵上，则每一电子的平均势能为 $-e^2/2a$(它

是负的，因为电子与周围荷正电的凝胶有净的结合）．使电子定域所消耗的动能可以用海森堡测不准原理估计．约束长度的量级为a，表示动量不确定的量级为$\hbar/a$，相应的动能为$(\hbar^2/2ma^2)$．由于势能按$1/a$而动能按$1/a^2$定标，因此在$a\to\infty$的低密度极限下，势能变成占主导的因素．与库仑相互作用相比，定域所消耗的动能变得可以忽略，因而电子形成点阵以最大限度地避免相遇，使占主导的总势能最小．

上面所叙述的假设的逆命题是：在相反的高密度极限下($a\to 0$)，占主导的是动能．这时，波函数是平滑的，扩展态是主要的．因为e^2/r_{ij}不重要，故忽略关联是很好的近似，这是极高压下关于氢有可能形成金属性固体的基本原理．人们猜测这也是大行星芯部的一个重要成分，但至今（直到写本书时）在地球上尚未实现，实现金属氢已成为为达到高密度区而进行高压研究的动力．

§5.6 无序引起的定域：安德森转变

尽管在推导安德森定理时涉及的数学颇为复杂，这里只能给一个轮廓，但借助于上节所提供的背景知识，应该能够抓住无序引起的定域的主要方面了．与图 5.12 中用以说明莫脱转变类似的形式，图 5.13 是对安德森转变的说明．正如在莫脱转变与维格纳转变的情形一样，在安德森转变中的电子定域反映了进入这样一个区，其中在决定波函数的形式上，势能超过了动能成为主导因素．在图 5.12 中从(a)→(b)的退定域→定域转变是通过削弱动能（即在低密度下减小带宽）来实现，而在图 5.13 中的安德森转变则是通过**叠加一个足够强度无序引起的势能**来实现（实际上如下面将简单讨论的，安德森定域有一个有效的低密度方面，它恢复到类似于莫脱转变）．

在图 5.13(b)中，代表原子位置的势阱不再是相同的，相反，势阱的深度随点阵座无规地变化．这种无规势在非晶态固体中存在．由于这种固体具有拓扑无规性，在玻璃里所有的位置均不同．与图 5.13(a) 代表的晶体的那种只有一个势阱深度（和束缚态能级）不同，在图 5.13(b)示意描述的非晶态情形下，势阱深度(因而相应的能级)有一分布．这个分布的宽度用 W 表示，它决定了在原子位置上的电子所看到的势能由于无序所引起的空间涨落的能量范围．

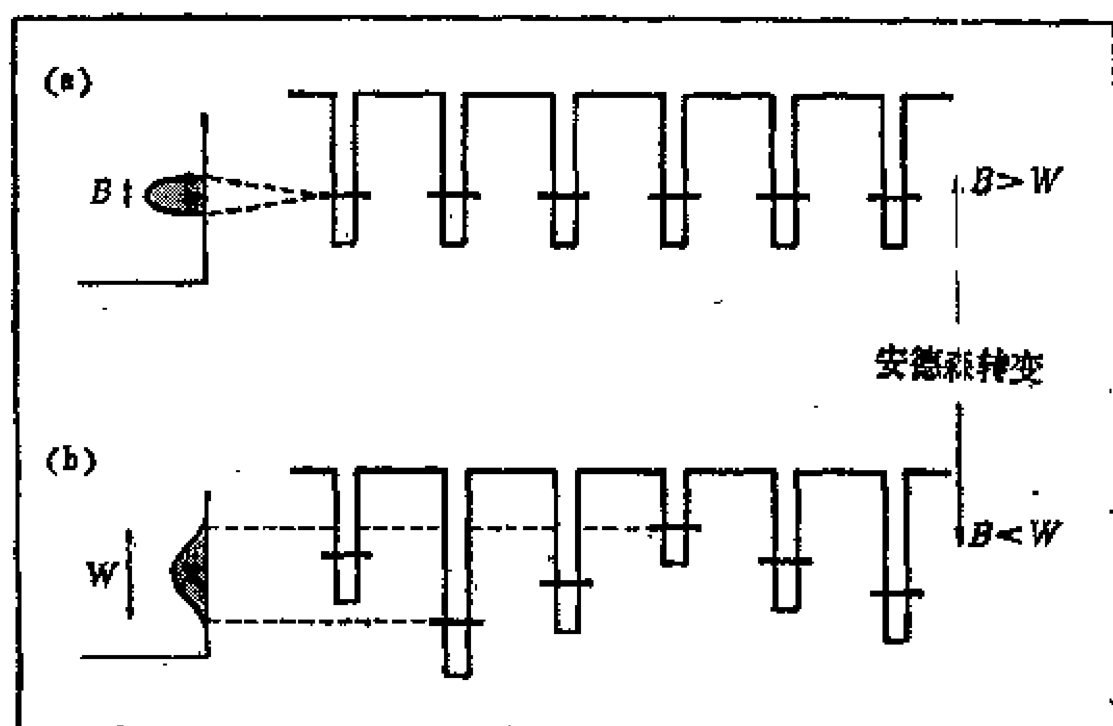


图 5.13　安德森转变的单电子紧束缚图象．当无序的宽度 W 超过带宽 B 时，无序引起的定域发生．

动能与势能之间的竞争对电子态的影响，现归结到比值 W/B．W 是无规势的大小，B 为不存在无序(晶体)时的带宽．W 和 B 是有关的特征能量．在他的题目为“在一定无规的晶体中不存在扩散”的著名文章中 (Anderson, 1958)，安德森从数学上证明了基本的要点．他证明当无量纲的**无序参量** W/B 足够大时，价电子带中的**全部**态都是定域的．在表 5.1 所列出的定域判据中，略去了尚未很好确定的量级为 1 的因子，即为：

$$W > B \quad (\text{无序引起的定域}). \tag{5.8}$$

正如进一步将要概略描述的，安德森模型是一个量子力学的计算结果，它借助了与图 5.13(b)对应的紧束缚独立电子图象. **独立电子图象是安德森模型的一个重要方面**；计算时在**单电子**哈密顿量中采用了如图描绘的无规势. 对于莫脱绝缘体，在引入电子-电子关联后，独立电子图象所预言的扩展态被否定了. 与此不同，**安德森定域是在纯粹的独立电子图象下由于无序而引起的.**

无序引起的定域的概念后来被莫脱和其它的人推广了 (Mott, 1968; Cohen, Fritzsche 与 Ovshinsky, 1969)，他们所采用的方法对非晶态半导体中的电子态的流行的看法有很强的影响. 当无序足够大使 W/B 满足安德森判据时，能带中**所有**的态都变成定域态. 莫脱指出，甚至在无序程度较小时，**带尾的态仍是定域的.** 玻璃中电子态的这一特征由图 5.14 下半部的态密度显示出. 定域态(阴影区)的能量相应于能带尾部：价带顶和导带底；在每一个能带内的主体部分的态仍然是扩展的. 扩展态与定域态的不同系指图 5.10 所示的本质差别. 在图 5.14(b)中，分开定域态区与扩展态区的分界线的能量称为**迁移率边**. 于是，安德森**转变**系指这样的定域↔退定域转变，其中由于成分，压强，外电场等等的改变把费米能级**推过**迁移率边.

在图 5.13(b)中，分布两翼的态特别容易定域，其理由可以从几方面来理解. 一种是 Thouless (1974)提出的，基本上是一种逾渗的论证. 实际上，所面临的情况等价于多色逾渗，这种推广的逾渗在第四章末描述过. 为了采用这一论证，需要预先知道无序位置中量子输运的特征. 一个电子可以比较容易地从一个位置运动到邻近的另一个位置，仅当这两个位置的能级差小于(重叠决定的)带宽的一个小分数，后者近似为 B/z，其中 z 为点阵的配位数. 能量相差很大的不同位置实际上是脱耦的. 设想把分布宽度 W 分成宽度为 B/z 的分离的能量范围，按照每一位置的能量所

属的范围将每一位置加上标记(或"着色")．每一位置可以和附近的、具有相同按能量确定的类型(即相同颜色)的位置交换，但不能与其它类型的位置交换．这种情况类似于多色逾渗过程，对于三类位置的情形，相应于图4.23的三色过程．

让我们用图4.23下半部所示的情况来说明，这是十分简单的．对于从态密度的"胖"的中心部分所取的一个能量间隔相应的这类位置，可以利用的有很多，也就是说空间浓度很高，因而容易逾渗(图4.23中的"□"与"●")，但是，从分布的"瘦"的尾部所取的能量间隔相应的颜色，可以利用的位置很少，在空间彼此分得很开，因而不存在逾渗通路（图4.23中的"×"），基本上是定域的．这说明为什么无序最容易使态密度末端(图5.14的阴影区)的电子定域．按照这种方式来解释，安德森定域出现在低密度区就不是偶然的了，因为在低密度区(分布的尾部对应于空间中的低密度)，势能(这里是指点阵座之间去耦合而来的无序诱导位势)迫使电子定域．从这种观点来看，与前节"莫脱和维格纳裴兄弟"之间的家族相似性清楚可见．

图5.14的下半部分已被用来说明非晶态半导体迁移率边的意义，在转向其它讨论前，借此机会我们来比较一下共价键晶体和玻璃电子结构的几个总体方面．图的上半部显示了晶体的有代表性的态密度函数 $n(E)$(即单位体积单位能量间隔内的电子态数)．首先注意到有一些尖锐的角(斜率不连续)，它们是晶体电子谱的特征.对于晶体，$n(E)$可以通过对 $\boldsymbol{k}$ 空间的状态数的简单计算由能带结构 $E(\boldsymbol{k})$直接导出．由于存在一些梯度 $\nabla_k\cdot E(\boldsymbol{k})$ 为零的特殊点，因此 $n(E)$出现尖锐的结构，这本质上是计算态数的几何学的结果，每当 $E(\boldsymbol{k})$有局部极大、极小或鞍点时，就出现 $\nabla_k\cdot E(\boldsymbol{k})=0$．由于 $\boldsymbol{k}$ 要能作为标志电子本征态的量子数需要平移周期性，于是得出 **$n(E)$ 的尖锐结构是晶体本身的特性，仅当有长程序时才存在．**图5.14的上部与下部的曲线显示了这方面的差别．

上面我们用黑体字所强调的，目的在于(可以说)“一视同仁”．这里遇到的情况是，凝聚态物质的这种特殊性质仅仅根据短程序**不可能**理解，实际上需要长程序才能解释．(结晶固体还有其它一些这类性质，主要是光谱性质，将在最后一章中结合对玻璃选择定则不成立再作介绍．)当然，本书主要要阐明的是短程序足以解释固体的许多本质方面，无论是晶体还是非晶体．因此，结合图 5.14 指出下面一点是恰当的，即 $n(E)$ 的**总的**形式实际上主要由短程序决定．在晶态或非晶态硅这类半导体中，价带与导带之间的平均能

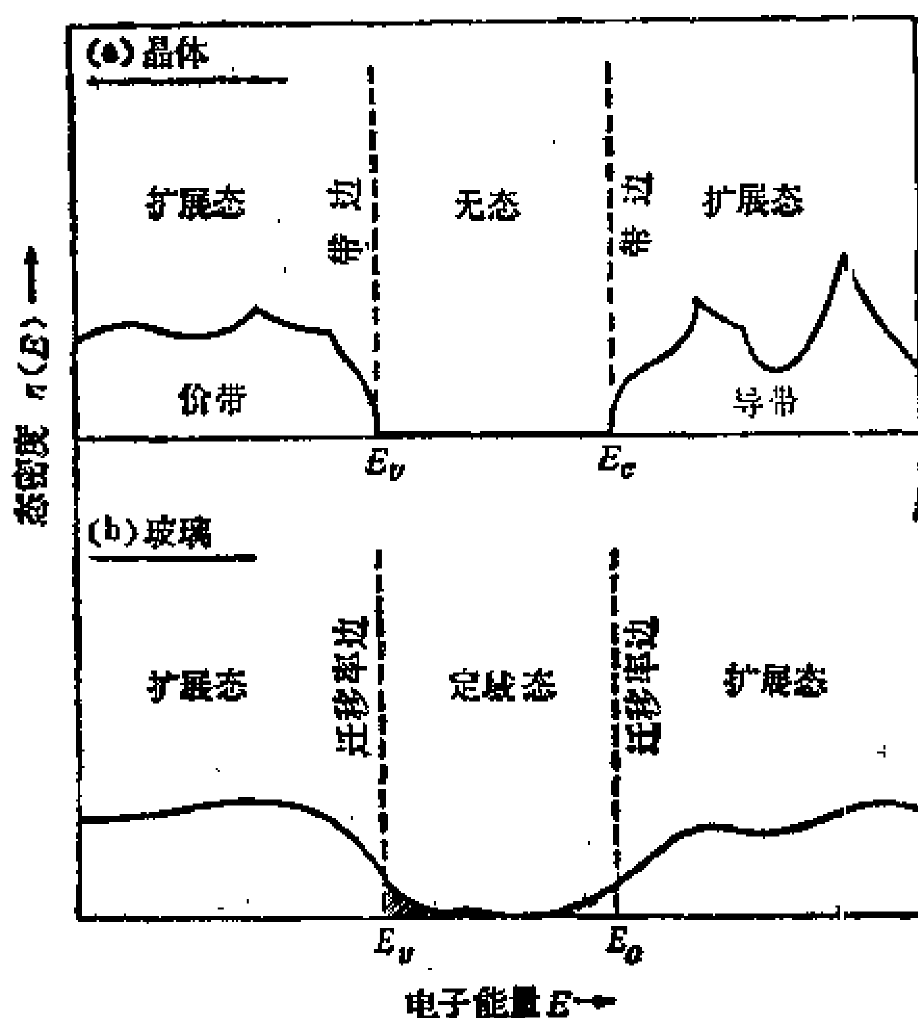


图 5.14　对晶态与非晶态半导体电子态密度的示意图，所示的是最高占据态与最低空态附近的行为．$n(E)dE$ 代表单位体积内能量处于 E 到 $E+dE$ 内的电子态数．对于许多电学性质而言，非晶态固体中迁移率边所起的作用类似于晶体中带边所起的作用．

隙(即两个带重心之间的能量差)，由与联结四度配位网络最近邻的共价键有关的态的成键-反键劈裂决定。

图 5.14 还有最后一方面需要评论。在上半部所描绘的晶体态密度中，在价带顶 (E_v)与导带底 (E_c) 之间有一能隙 ($E_g = E_c - E_v$)。在这个能隙中(对于理想晶体)完全没有态存在；它相应于禁止的能区，就像图 5.9(b)分开两个带的情况一样。对于非晶态固体，原则上这些能量可以被占据，因为晶体的尖锐的带边(它是上面讨论的尖锐结构的简单特殊情况)在有无序存在时不须保持。照这种说法，晶体的能隙(其中 $n(E)=0$)在玻璃中由"赝能隙"代替(其中 $n(E)$ 仅仅是非常小)。结果证明，对大多数连续无规网络结构的非晶态固体，带边是相当确定的，无序引起的尾区(在图 5.14(b)中被夸大了)并不扩展太远。要(实际地)理解这一点，一种办法是观察光学玻璃显著的透明性。(也应注意，定域态之间的光学跃迁很弱，因而削弱了尾区对光学性质的影响。)然而，这些由无序引起的态密度的尾区在玻璃中存在，并且包含(直到迁移率边处)定域态。图 5.14(b)中两个迁移率边之间的能量间隔称为**迁移率隙** (Cohen, Fritzsche 与 Ovshinsky, 1969)。就非晶态半导体的电学性质而言，它所起的作用与晶态半导体中能隙所起的作用类似。

安德森定域性的出现是量子力学与强无序密切结合的结果。在转入对整个问题以哈密顿量为基础的讨论以前，我们想把无序这方面孤立出来考察一下。我们喜欢的显示无序影响的方法当然就是逾渗模型。联系到迁移率边我们已经用到一些逾渗概念。为了帮助理解在带尾区无序引起的定域，多色逾渗很有用，这里对点阵座的"着色"按其势阱深度的能量值进行，而后者用重叠所决定的分立能量间隔量度。现在我们来考虑一个逾渗图象，它可以看成是安德森转变的经典极限(Zallen 与 Scher, 1971；Zallen, 1979)。

为了阐明问题的拓扑要素，考虑一经典粒子在一随机(但涨落

并不剧烈)势 $V(r)$中运动。图 5.15 代表把二维势画成地形图或等值线图的一部分，等值线代表 $V(r)$ 的等势线。对于能量为 E 的一个经典粒子，$V(r) > E$ 的区是完全禁止的，允许的区是 $V(r) < E$ 的区，图 5.15 中用阴影表示。图中的(a)，(b)和(c)分别对应于粒子能量顺序增大的三种情形。

随着 E 的增加将发生什么情况，可以借助于"大洪水"类比立即看出 (Zallen 与 Scher, 1971; Zallen, 1979)。把图 5.15 的每一幅解释成一个行星表面一部分的空中拍摄的照片，行星表面层是多孔物质以致所有水域的表面水平相同(由一些看不见的地下通道联接着)。现在 $V(x, y)$应看成是在点 (x, y) 行星的固体表面的高度，而 E 变成一般的水平面。允许区($V < E$)在图中用阴影区表示，相当于水域；而禁止区($V > E$)为非阴影区，对应着陆地。图 5.15 的(a)，(b)和(c)均指行星表面的相同区域，(a)→(b)→(c)依次代表当水面上升时照相图的变化。

首先在图 5.15(a)中，我们看到的区域显然属于大陆地块。一些孤立的湖夹在无限的大陆中间。随后在(b)中，上升的水面使某些湖联起来，形成更大的湖。最后在(c)中，已接近圣经故事里所说的 40 天，我们所看到的是初始 (a) 图**拓扑上的逆景象**：在 (c) 中，孤立的岛夹在无限扩展的洋之中。在(a)与(c)之间某一确定的水域水平处(接近(b)的某处)，湖→洋的转变发生。从船可以在水面上自由运动的观点来看，湖→洋的转变就是定域→退定域转变。虽然洋中的一条船不可能走到行星表面的**任何地方**(对于陆地与湖，船是不可能进入的)，但它的运动可以在任何方向上**无限地**扩展。

回到原来的模型：一个能量为 E，在无规势 $V(r)$中运动的经典粒子。那么，显然 $E < E_c$ 的全部态均为定域态，而 $E > E_c$ 的是扩展态。临界能量 E_c 相应于临界水平面，按"大洪水"类比，在此水平处发生湖→洋的转变，这个在随机变化的势场中作经典运

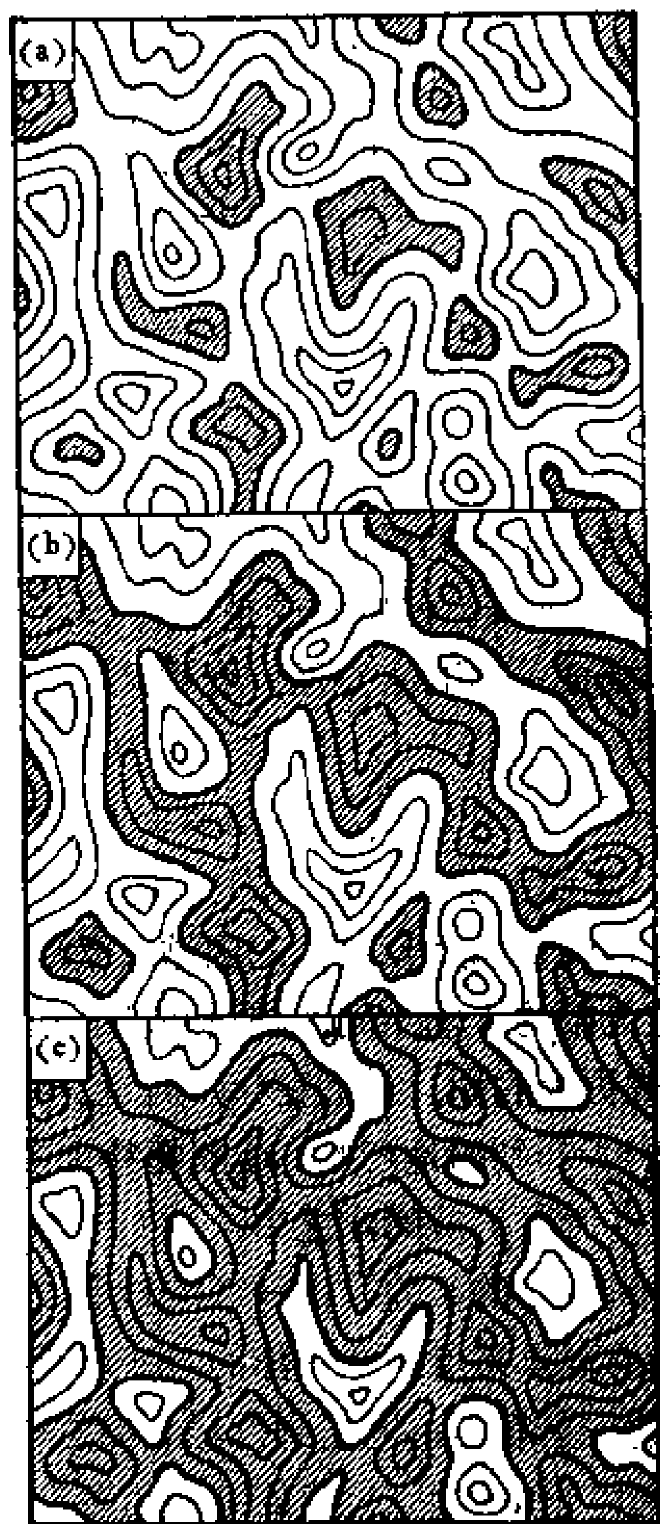


图 5.15 二维无规势场中一个经典粒子的逾渗.(Zallen 与 Scher, 1971). 等值线代表 $V(r)$ 的等势线,(a),(b)和(c)中的阴影区分别代表能量 E 相继增加下的允许区 ($V<E$). 根据正文的"大洪水"类比,湖→洋的转变(安德森转变的一个经典类比)用圣经故事中在40 天里水面的上升来表示.

动的模型产生了一类逾渗过程；它等同于上一章§4.7中遇到过的连续区上的逾渗。连续区逾渗是座逾渗的推广，这里起着座占据概率p的成分变量用$\phi(E)$表示，它代表能量为E的粒子所允许活动的空间所占的百分率：

$$\phi(E)=\int_{V(r)<E} d\mathbf{r} \Big/ \int d\mathbf{r}.$$

当与能量有关的这一允许空间百分率ϕ超过一临界值ϕ_c（即连续区逾渗阈值）时，一个无限扩展的允许区（"洋"）就存在。转变能量E_c在这个经典模型中等于迁移率边，满足

$$\phi(E_c)=\phi_c. \tag{5.9}$$

在二维情况下，对类型变化很宽的各种无规势，均有$\phi_c=1/2$。为了看出这一点，注意到在图5.15中只有一种组元（阴影的或非阴影的）能够逾渗，因为在二维情形下两个扩张网络不可能避免相交。另一点也显然，即有一个组元一定逾渗。由于湖→洋的转变是大陆→岛的转变的拓扑镜象，由此得出，如果无规势的统计分布（$d\phi/dE$，亦即$n(E)$）对于平均势是对称的，则$\phi_c=1/2$（Zallen与Scher，1971）。在一维情形下，显然有$\phi_c=1$，因为无法像在较高维的情形那样绕过$V(\mathbf{r})$的山峰（这与$p_c(d=1)=1$基本上是相同的理由）。三维情形自然是我们感兴趣的，不过尚无"严格"的结果。然而，对许多情况采用§4.7讨论过的临界分数体积作为一种合理的估计似乎是很有道理的。这样做的结果为$\phi_c(d=3)\approx 0.16$。

图5.15生动地描绘了逾渗阈值的几个性质，值得在此叙述一下。其一与湖的数目有关（在常规的点阵逾渗中即集团的数目）。当水平面很低时，几乎没有湖存在；随着水平面的上升，湖的数目也增加。但后来随着它们合并形成更大的湖或者（当$\phi>\phi_c$时）连成扩展的洋时，湖的数目减少了。其结果是，逾渗阈值相应于湖的数目下降得最陡时的水平面，因为这时湖合并成洋而使湖的数

自迅速消失。图 5.15 所揭示的另一点是在逾渗阈值处湖海岸线最长。这一特征来自接近 ϕ_c 的大湖花边状的分形结构，如同上一章对座逾渗所讨论的一样。

至此，所有围绕图 5.15 的势的讨论用的一直是经典物理。当然，对于电子，量子力学的考虑是十分重要的。真正的电子可以由于隧道效应而穿入 $V(\mathbf{r})>E$ 区，因而经典问题中尖锐的允许或禁止的二分性消失了，然而，**半经典近似**(比如说涉及到用方程(5.9))在一定的情况下仍是合适的，即当 $V(\mathbf{r})$ 的地貌(湖等等)的特征长度尺标比典型的电子德布罗意波长大得多时。

在进一步讨论安德森的分析前，让我们就两个方面对经典的(连续区逾渗)和量子的处理作一对比。第一个区别是关于在迁移率边以上的态的性质。在经典情形下，对于 $E>E_c$，湖与无穷大的洋共存。(按照更常规的逾渗术语，即有限集团与逾渗通路共存)。这表明有这种可能性：在扩展态存在的相同的能量下定域态仍然存在。量子力学的结论与此相反：定域的波函数不可避免地要与相同能量下包围着它的扩展态混合。因此，在能谱上定域态与扩展态是清楚分开的(由迁移率边)，正如图 5.14 所示。

第二个区别与两种图象和维数的依赖有关。在一维情况下，无论逾渗还是量子处理，无序都使全部态定域。对 $d=2$ 或更高维，存在逾渗转变；而安德森转变发生在 $d=2.001$ 或更高维(即 $d>2$)。对安德森转变，正如下节将讨论到的，$d=2$ 看来是下边界维数。

现在我们来给安德森关于无序固体中电子的量子理论"赋以血肉"(至少是在某种程度上)(Anderson, 1958)。"首先的问题是创造一个仅仅包含本质要素的模型"(Anderson, 1978)。它是由下列哈密顿量表达的、紧束缚的、能量无序的单电子模型：

$$H=\sum_{i}E_{i}c_{i}^{+}c_{i}+\sum_{i\neq j}T_{ij}c_{i}^{+}c_{j}, \tag{5.10}$$

这个哈密顿量是用二次量子化符号在坐标表象中表达的。其中 E_i 是在位置 i 电子的能级，T_{ij} 是位置 i 和 j 之间哈密顿量的矩阵元，$c_i^{\dagger}$ 与 c_i 分别代表一个电子在位置 i 的产生和消灭算符。T_{ij} 也称为重叠能量积分或“跳跃”积分。这个能量量度了给定的一对位置之间的耦合，它是随位置 i 与 j 之间的距离的增加而急剧减小的函数。

式(5.10)的本质特征在于，每一位置 i 的 E_i 是像图 5.13(b) 那样从宽度为W的分布中随机选出的(注意到这里提出的问题虽然极为困难，但还不像求解某种无序的“玻璃态的势” $V(\boldsymbol{r})$——如图 5.15 所示的——下的薛定谔方程那样困难)。这是无序被引入安德森模型的基本方式：位置能量的分布代表了体系中原子环境的分布，由于它出现在(5.10)式的对角矩阵元中，故有时称为“对角无序”。非对角无序(即 T_{ij} 值的随机性)对于这个模型并不重要。

讨论这个模型的最简单的方法是用 $\phi=\sum_i a_i\Phi_i$ 形式的紧束缚展开，这里 Φ_i 是以位置 i 为中心的原子轨道。若 ϕ 是能量 E 的某一个本征函数，即满足 $H\phi=E\phi$，其中 H 由式(5.10)给出，则可得出波幅 a_i 的矩阵方程：

$$Ea_i=E_ia_i+\sum_j T_{ij}a_j. \tag{5.11}$$

方程(5.11)应用于定态解。对于 a_i 的一般情况，运动依赖时间的方程为

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}=E_ia_i+\sum_j T_{ij}a_j. \tag{5.12}$$

设 $t=0$ 时一个电子处在位置 m，即 $a_m(t=0)=1$，而 $i\neq m$ 的 $a_i(t=0)=0$。设可以解出方程(5.12)的解，得到体系随时间的演化，并检查 $t\to\infty$ 极限下的 $a_m(t)$。若 $a_m(t\to\infty)=0$，表示电子已经“扩散掉了”，正如扩展态所期望的那样。但若 $a_m(t\to$

∞)有限，则表示电子并没有扩散掉，而仅仅是扩大到位置 m 的有限邻域，这相应于定域。考察这一点的另一种方式是通过对体系大小的依赖关系(在上面的解释中假定体系是无穷大)。令体系包含 N 个位置，确定这个有限体系在长时间极限下 $a_m(t)$ 的(有限)值，然后增加 N，再定出 $a_m(t\to\infty)$。如果扩展态适用，则 $a_m(t\to\infty)$将随着 N 的增加而不断地、无限制的减小，大致按 N^{-1}。反之，假如描述体系的是定域态，则位置 m 处的波幅的长时间值将随 N 的增加而渐近到一有限值，且当 $N\to\infty$ 时将保持该有限值而不进一步减小，不管体系变成多大。在一确定的有限邻域之外，定域电子"看不见"固体中的其它位置。

考查一下方程(5.10)—(5.12)的某些极限情形是有用的。首先，由于安德森模型中基本的随机要素是 E_i 的分布，这个模型常常表述成更简单的形式，即假定位置被安排在规则的点阵上，而且除最近邻以外的转移积分均取为零。于是方程(5.11)变为

$$Ea_i = E_i a_i + T_{01}\sum_{\delta=1}^{\delta=z} a_{i+\delta}, \tag{5.13}$$

其中 T_{01} 代表最近邻之间的转移积分，求和遍及位置 i 的 z 个最近邻。

一种极限情况是没有无序，即 $W=0$ 或晶体的情形。在方程(5.13)中对所有的 i 令 $E_i=0$。为了很快地使读者想起晶体的"紧束缚带"，仅考虑方程(5.13)对 $d=1$(线性链)的最简单情形：

$$Ea_n = T_{01}(a_{n-1}+a_{n+1}). \tag{5.14}$$

在方程(5.14)中，我们已用 n 代替 i 作为位置指标，我们可以"猜出"波幅的平面波形式的解 $a_n=a_0e^{in\theta}$，并发现若 $E=2T_{01}\cos\theta$，则这个解满足方程(5.14)。这相应于晶体的一个布洛赫函数扩展态的能带，其能量范围为 $-2T_{01}<E<2T_{01}$。由此，一维晶体($z=2$)的能带宽度为 $B=4T_{01}$，对更高维，

$$B=2zT_{01}. \tag{5.15}$$

由此可见，带宽 B（图 5.13 中的特征动能参数）正比于耦合常数 T_{01} 及联结程度 z。

相反的极限情形是使方程(5.13)中 E_i 的分布保持原状，而令 $T_{01}=0$。由于去掉了耦合，简单地说，解就是在每一位置 i 处的原子轨道，亦即 $E=E_i$，$a_i=1$ 和 $a_j=0(j\neq i)$。

在已经把问题对两种相反的极限情形（$W=0$ 和 $T_{ij}=0$）分开考查以后，现在我们应该再合起来。安德森采用微扰论从两个方向去处理完整的问题[方程(5.10)—(5.12)]：一种情况下把 W 作为微扰，另一种情况下把 T_{ij} 作为微扰。由于两种极限完全不同，在实施这个方案时采用了一种技术上很成熟的数学方法(即用格临算符：在类平面波极限下，将微扰展开用传播函数（Propagator）的级数表示；在位置定域极限下，用定域子（locator）级数表示)，这些完全超出了我们讨论的范围。这个分析的核心集中在统计分布上，而不是平均值。

为了对无序参量 W/B 的临界值至少提供一个粗略的论证，我们从强无序极限($W\gg B$)的观点来讨论。从 $B=0$ 的定域极限开始，加进转移积分 T_{01}，然后把耦合参数 T_{01} 当成微扰按微扰论作展开。考虑位置 i 处的一个未微扰定域态（$a_i=1$，$a_j=0$ 对 $j\neq i$）。一级微扰下将这个态与近邻位置上的一个态混合，相应的波幅量级为 $T_{01}/(E_i-E_j)$，更高阶的微扰将加上包含(基本上是)这个量的更高次幂的一些项。问题是：在定域被破坏、扩展态出现前，T_{01} 可以到多大？

位置能量 E_i 与 E_j 是从宽度 W 的分布中取的。假设将 E_i 放在分布的中心，而 z 个最近邻位置的 E_j 值以 W/z 的间隔均匀分布着。在这种情况下，出现在微扰参量 $T_{01}/(E_i-E_j)$ 中的最小能量分母为 $|E_i-E_j|=W/2z$，故这个参数的最大(因而是占主导的)值为 $2T_{01}/W$。微扰展开是 $(2zT_{01}/W)$ 的幂级数。要使这个微扰展开收敛，必须 $(2zT_{01}/W)<1$。如果我们把收敛失效的情形

认为就是退定域，则定域↔退定域转变出现在 $2zT_{01}=W$. 再利用(5.15)式，这一条件等价于安德森定域判据 $W>B$.

在安德森原来文章发表很久以后，有人证明他的定域判据严格适用于 Bethe 点阵情形. 由于 Bethe 点阵(见图 4.9)在许多方面等价于极高维数的晶格，而且高维数下有利于去定域，这一结果表明在他的理论中所用的近似是保守的，实际上低估了无序引起定域的影响. 安德森转变与维数的关系问题把我们引向本章最后一节要讨论的题目.

§5.7 定域的标度行为

无序引起的定域边(如图 5.14 中的一个迁移率边 E_c)的意义如下：尽管在能谱中电子态**分布**不存在完全尖锐的截止(像晶体中出现的那样)，但在这些态的**性质**上确实存在尖锐的分界. 即使本征值的谱是连续的，但在 E_c 处本征函数有突然改变. 大量光学性质和电学性质的证据支持非晶态半导体的这个普遍的图象，虽然多数实验证据是相当间接的.

无序系统中电子的定域↔退定域转变的一个经典的实验证明，发生在含有小心控制磷杂质量的晶态硅中. 这里我们介绍这个转变，一方面作为在绝缘体一边无序对定域的贡献，这已有很好的记录；另一方面也特别是作为显示**标度行为**的范例，后者正是本节的题目.

图 5.16 显示了 Hess, De Conde, Rosenbaum 和 Thomas(1982)在极低温度下对磷掺杂硅(Si:P，或 $Si_{1-x}P_x$，其中 $x\sim10^{-4}$)所得到的极其规则的完整的数据. 在 Si:P 中，磷原子取代了金刚石结构的四重配位位置上的少数硅原子. 每一磷原子的五个外层电子中有四个电子进入与四个相邻硅原子相连的共价键. 第五个电子不能进入晶体的价带，必须进入更高的能态，即刚好稍低于导带边

的"浅施主"能级．在这种类氢态中，电子约以 30 Å 为半径的大轨道松散地束缚在 P^+ 离子上．（由于主晶的介电常数很大，其导带的有效质量又很小，故玻尔半径被"胀大"了．）在极低浓度下，束缚施主（这里也假定温度很低）是孤立的，因而体系为绝缘体．但在较高浓度时，电子态扩展到整个杂质系统，而因固体是导体．临界浓度（图 5.16 已清楚定义）为 $n_c = 3.7 \times 10^{18} cm^{-3}$，相应的成分为 $Si_{1-x}P_x$，$x_c = 7.5 \times 10^{-5}$．当固体变为金属时，不到 0.01% 的硅

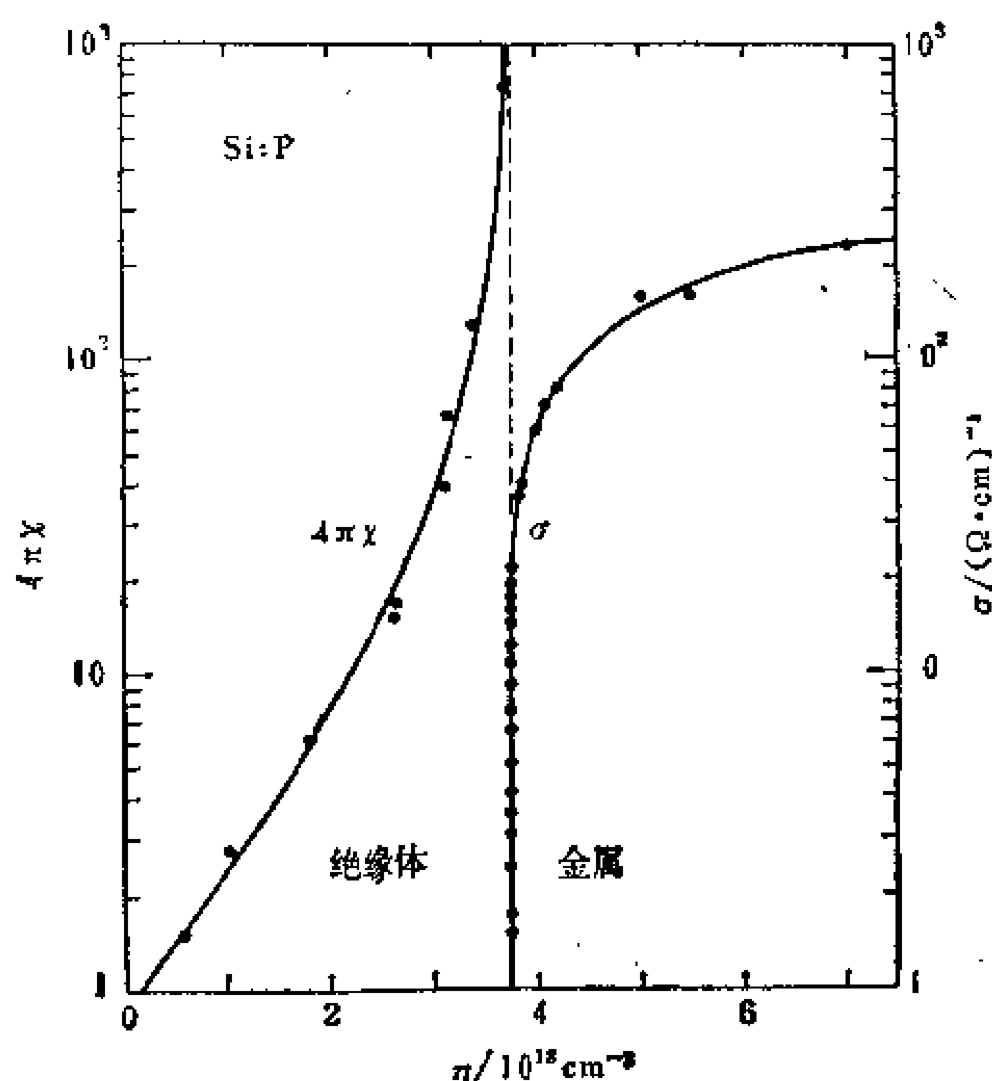


图 5.16 Hess, DeConde, Rosenbaum 和 Thomas (1982)在极低温度下 ($T \sim 10^{-2}K$) 对磷掺杂硅在其绝缘体↔金属转变的成分区所获得的极规则的实验结果．当从绝缘体一边趋于转变点时，电极化率 $4\pi\chi$ 发散，同时在金属一边电导率 $\sigma(n)$ 有尖锐但连续的阈值，这是无序系统中金属↔绝缘体转变的突出表现．

位置由磷原子占据.

Si：P 中出现的无序态由图 5.17 示意表出. 由于施主波函数的玻尔半径大大超过主晶的晶格常数，可供代位杂质占据的位置的分立性质变得不重要了，因而情况本质上相当于一些球被无规地放置在连续区里. 这些球(半径为玻尔半径)可以重叠并形成集团,图中可以清楚看到问题的这种类逾渗的行为.

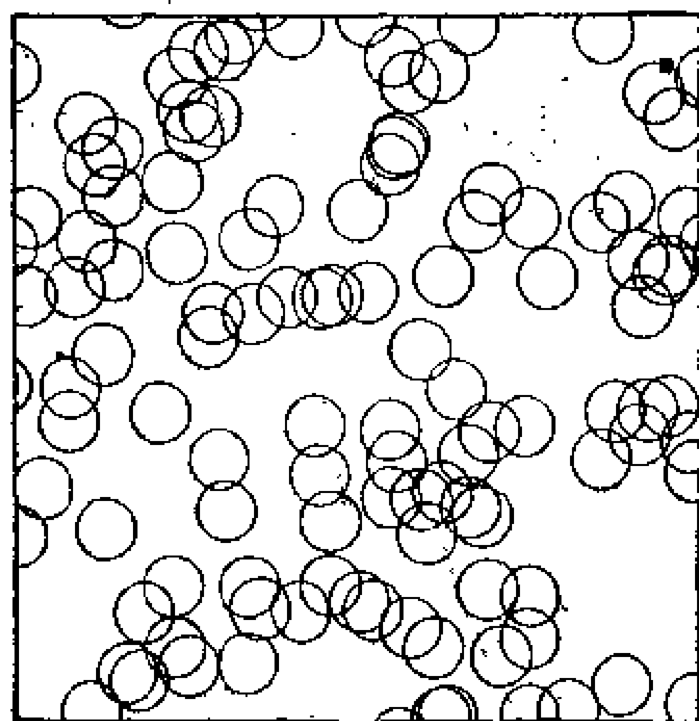


图 5.17 磷掺杂硅的随机几何特征，重叠的球代表施主波函数.

掺杂硅中金属↔绝缘体转变的物理内容既涉及安德森转变的特征，也涉及莫脱转变的特征. 安德森转变(图 5.13)和莫脱转变(图 5.12)在概念上是完全不同的，然而实验上在一些特殊物质上往往是互相缠在一起. 这并不太令人惊讶. 在任何涉及非晶态系统中的电子行为时,无序将引起安德森定域的影响，同时电子-电子相互作用总存在，它们将产生某种莫脱定域的影响. 重要的是需要强调,就加强在低密度(或低态密度)区定域的倾向而论,两个效应是"同盟". 对 Si:P 的情形,莫脱转变的影响特别清楚，因为金属↔绝缘体转变是按浓度的变化来考查的.还要注意到,磷作为

施主基本上等同于图 5.12 的满壳层外有一个单电子的原子. 安德森定域对 Si:P 物理性质的影响是通过在无规分布的 P^+ 离子场中施主电子所感受到的无规势来实现的.

图 5.16 的实验结果是从温度降至极低($T \sim 10^{-2}$K)的测量外推到零温而得出的. 低于临界浓度 n_c,电导率 σ 已不可能测出;高于 n_c, $\sigma(n)$尖锐但连续地上升. 在转变的绝缘体一边监测的量是 χ, 即施主杂质对固体介电极化率的贡献($4\pi\chi$ 是对介电常数的贡献). 当趋于绝缘体↔金属转变时,这个量是发散的. 图中的实线是对 $\sigma(n)$ 与 $\chi(n)$ 采用了假设的临界指数形式而做的经验拟合: 对高于 n_c 的 σ, $\sigma(n) \sim (n - n_c)^{0.50}$; 对低于 n_c 的 χ, $\chi(n) \sim (n_c - n)^{-1.2}$.

从图 5.16 的整个形式, 以及上面给出的 $\sigma(n)$ 与 $\chi(n)$ 的观测行为的唯象描述的函数形式, 使我们想起二级相变. 我们来比较一下图 5.16 与图 4.5, 后者显示了逾渗模型(对正方形点阵上的键逾渗的特殊情形)的几个重要量与浓度的关系. 记住两图形式稍有不同(图 5.16 的纵坐标是对数的,而图 4.5 是线性的),我们马上看出图 5.16 的两条曲线与图 4.5 中的两条实线之间的相似性. 这就建议, 正如 § 4.8 中结合逾渗模型所发展的重正化群方法一样, 标度观念可以适合于用到定域↔退定域转变,实际情况确实如此, 下面即将讨论. 不过首先有必要对上面提到的图 4.5 与图 5.16 之间的定性联系作一简单评论.

正如第四章中所描述的,经典逾渗模型的临界指数(表 4.3)已经发现被用于描写在许多类型的无序宏观体系中发生的金属↔绝缘体转变. 然而, 逾渗临界指数不适合于图 5.16 的结果, 后者是对微观的、量子力学的 Si:P 系统中的转变. 在逾渗中, 与极化率 χ 对应的量是平均集团大小 s_{av} (如表 4.2 中对磁系统所叙述的). 按表 4.3, 对 $d = 3$ 时,描写 $p \to p_c$ 时 $s_{av}(p)$发散的临界指数值为 1.7. 它与图 5.16 中当 $n \to n_c$ 时适用于 χ 的指数值 1.2 有明显的

差别。然而，对于 Si:P 中表现出的"极化率突变"(在电导率阈值处 χ 的奇异性)，逾渗模型确实提供了一个至少是定性的预言.

更为突出的是关于电导率本身的阈值行为的差别. 比较图 5.16 与图 4.5 中的 σ 曲线可以清楚看出，对 Si:P 所观测到的很陡的阈值，完全不同于逾渗电导率阈值处的缓慢上升行为. 用临界现象的术语，这相当于在 $\sigma \sim (p - p_c)^t$ 中的逾渗指数 t 大于 1，而 n_c 附近 $\sigma(n)$ 的实验指数为 0.5. 这就是为什么图 5.16 的电导率曲线像图 4.5 中的 $P(p)$ 而不像 $\sigma(p)$. 在由量子效应支配的任何金属↔绝缘体转变中，逾渗充其量只反映了部分内容.

在已经小心地指出了逾渗的一些特殊细致的预言在这里不适用以后，我们现在可以进入应用更普遍的标度理论和重正化群方法的介绍，后者在上一章中用逾渗作为媒介已经描述过了，我们将应用临界现象的这些成功理论的特征形式，对定域与二级相变之间的吸引人的相似性作类比(图 5.16 使我们回忆起图 4.5).

这里描述的简单标度理论 (Abrahams, Anderson, Licciardello 与 Ramakrishnan, 1979) 采用了对安德森模型的一种重新表述形式 (Thouless, 1974)，后者已总结于表 5.2 中，代替单个原子位置的是一个包含许多格位的，体积为 L^d 的块体(相变理论的特点在于其表述可以对任何维数)，并认为固体是由这些彼此互相耦合的块体所组成的. 安德森模型中的两个特征能量 W 和 B 或 T_{01} 代之以另两个特征能量，它们分别量度了一个块体中的能量无序以及相邻块体之间的电子耦合.

代替图 5.13(b)中 W 的是 ΔE，即一个块体内能级之间的平均能量间距. ΔE 与 W 之间的定性联系可以通过态密度 $n(E)$ 直接给出:

$$n(E) = 1/(L^d \Delta E). \tag{5.16}$$

代替点阵座到点阵座的耦合 T_{ij}，现在是能量 δE，它量度了块体内的一个态对与相邻块体界面处的边条件改变的灵敏程度. 根据

表 5.2 无序固体中电子定域的常规表述与标度表述之间的对应

安德森模型	用标度理论术语的重新表述 (根据 Thouless, 1974)
一个单个的原子位置 i	固体中包含许多点阵座的一个块体，是 d 维空间中边长为 L 的立方，体积为 L^d
点阵座能量分布 $\{E_i\}$ 的宽度 W	块体 L^d 内 N 个能级的平均间隔 $\Delta E \approx W/N$
耦合邻近点阵座的转移能或跳跃积分 T_{ij}	立方界面处边条件改变所引起的能移 $\delta E(\sim \hbar/t_D$，其中 t_D 为一个电子扩散到边界所需的时间)
$(W/B) \approx (W/2zT_{01})$，无序强度的无量纲量度	$(\Delta E/\delta E) \approx (1/g)$，其中 $g(L) = \left(\frac{\hbar}{e^2}\right)\sigma L^{d-2}$ 是与尺度有关的无量纲电导，起着量度无序程度的作用

测不准原理和方程 (5.17)—(5.20) 所概括的内容，通过一个美妙的、有启发性的论证，可以在宏观极限下把 δE 与电导率 σ 联系起来：

$$\delta E \approx \hbar/t_D, \tag{5.17}$$

$$t_D \approx L^2/D, \tag{5.18}$$

$$\sigma \approx e^2Dn(E), \tag{5.19}$$

$$\delta E \approx (\sigma\hbar/e^2)[L^2n(E)]^{-1}. \tag{5.20}$$

方程(5.17)包含测不准原理的论证．在边长为 L 的宏观块体内，一个电子波包将在(5.18)式所给出的时间 t_D 内扩散到边界，式中 D 为扩散系数，按照测不准原理，边界对波包能量的影响约为 $\hbar/t_D$，即同(5.17)式，方程(5.19)是在电导率与扩散系数之间的爱因斯坦关系的一种表达形式．将这三个方程结合起来即得(5.20)式给出的 δE 的表达式．

正如表 5.2 所给出的，现在把比值 $\Delta E/\delta E$ 取作无序强度的量

度，类似于常规安德森模型中的比率 W/B. 扩展态对于边条件的改变是敏感的($\delta E > \Delta E$)，而定域态并不“感觉到”边条件，因而是很不敏感的($\delta E < \Delta E$). 定域条件 $\delta E < \Delta E$ 可以解释成：相邻块体的能级之间的不匹配超过了界面所能引起能级移动的范围，使能级调准(因而电子输运)不可能.

现在，无序参数用 g^{-1} 表示，它是**与尺度有关**的量，定义为

$$\frac{1}{g(L)} = \frac{\Delta E(L)}{\delta E(L)}, \tag{5.21}$$

(5.21)式所定义的这个无量纲的、与尺度有关的量 $g(L)$，代表耦合强度与无序强度的比. 将(5.16)和(5.20)式代入(5.21)式中的两个特征能量，即得 $g(L)$:

$$g(L) = (\hbar/e^2)\sigma L^{d-2}. \tag{5.22}$$

由于方程(5.20)基于宏观极限，故(5.22)式适用于宏观极限下的扩展态. 我们已经知道 σL^{d-2} 代表电导率为 σ，边长为 L 的 d 维立方的电导，因此方程(5.21)的基本比 $g(L)$ 可以看成用 $e^2/\hbar$ 为单位表示的**广义电导**. 它是一个有关参数，当把大小为 L^d 的块体配合成整体时，$g(L)$ 决定了波函数从一个块体到另一个块体的耦合效率. 正是这个量反映了无序电子系统的本质物理性质.

标度理论检查了 $g(L)$ 与标度长度的依赖关系. 对于由大小为 L_0^d、相互耦合的立方所组成的体系，我们知道 $g_0 = g(L_0) = \delta E(L_0)/\Delta E(L_0)$. 标度理论假定，给定长度尺度 L_0 时的 g_0，就确定了较大的长度尺度 $L = bL_0$ 时的 g. 这里，原来立方的大小 b^d 已经变成大小为 $L^d = (bL_0)^d$ 的新的立方. 在标度增加的情况下，系统的“颗粒性”按因子 b 被粗化. 现在，对大的立方，其立方内之能级间隔为 $\Delta E(L)$，而立方之间的耦合为 $\delta E(L) = g\Delta E(L)$. 当然，在长度尺度为 bL_0 时的 ΔE 与 δE 均比长度尺度为 L_0 时的相应值要小，但重标度的电导 $g(bL_0)$ 既可大于也可小于 $g(L_0)$. **相对耦合 g 的重标度(或重正化)完全相似于图 4.20 描述的重标**

度，以及图 4.19 对逾渗所描绘的联结性的重标度.

在新的长度尺度 bL_0 下，g 完全由原来的值 g_0 和标度因子 b 确定：$g = f(g_0, b)$. 若把 b 当作连续变量处理(即令 $b = 1 + \varepsilon$, $\varepsilon \ll 1$)，则标度行为可以由微分标度函数 $\beta(g)$ 确定：

$$\beta(g) = \frac{d\ln g(L)}{d\ln L}. \tag{5.23}$$

对于正的 β，g 随 L 的增加而增加；对负的 β，g 随 L 的增加而减小. 对于一、二和三维，$\beta(g)$的定性行为由图 5.18 勾画出.

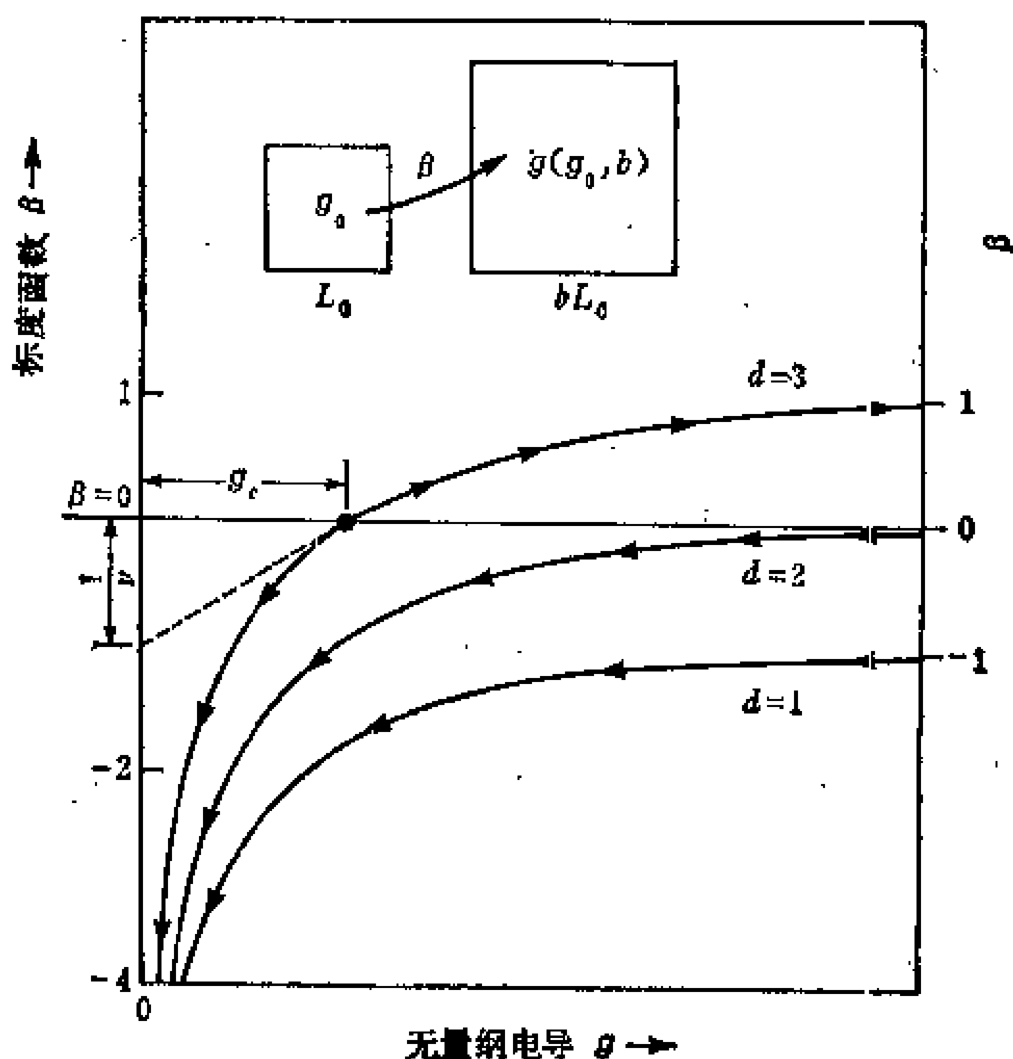


图5.18 根据 Abrahams, Anderson, Licciardello 和 Ramakrishnan (1979) 的定域标度理论，对一、二、三维，$\beta(g)$的定性行为.

图 5.18 所示的曲线是 Abrahams 等(1979)所建议的，他们认识到 $\beta(g)$ 的行为可以通过"检查" $g \to \infty$ 与 $g \to 0$ 这两个渐近极

限下的物理性质确定。对于大 g，宏观输运理论在大 L 处适用，因而方程(5.22)可用，由此

$$\lim_{g\to\infty}\beta(g)=d-2. \tag{5.24}$$

因此 $\beta(\infty)$ 在三维情形为 $+1$，二维为 0，一维为 -1，正如图 5.18 右边所示．对于小 g，即弱耦合强无序极限($g\ll 1$)，安德森定理告诉我们电子态是定域的，在大距离处呈指数衰减，如图 5.16(b) 所示．在线度为 L 的块体的边界处，定域在这个块体中的一个电子其波函数的幅的量级为 $e^{-\alpha L}$，其中 $1/\alpha$ 为定域长度．因此，块体与块体之间的耦合也随 L 按指数衰减，由此得出

$$\lim_{g\to 0}\beta(g)=\ln g. \tag{5.25}$$

因此，当 $g\to 0$ 时，$\beta(g)\to -\infty$，而且与维数无关．若假定 $\beta(g)$ 在方程(5.24)与(5.25)之间是平滑而单调变化的，即得图 5.18 给出的曲线的略图．

在图 5.18 中，有一个方面类似于前述之重正化群流向图，即图 4.19 对逾渗及图 4.20 对政治类比所描绘过的．这一点在图 5.18 中已用三条曲线上的箭头表示出，它们代表了 L 增大时 g 变化的方向：当 $\beta>0$ 时，指向大 g；$\beta<0$ 时指向小 g．对于图中代表三维的曲线，我们认出了一个**不稳定不动点**，类似于图 4.19 与图 4.20．它是 $d=3$ 的 $\beta(g)$ 曲线与 $\beta=0$ 的交点．在无量纲电导的这一临界值 g_c 处，临界性条件

$$\beta(g_c)=0 \tag{5.26}$$

满足．g_c 的意义是：它代表 g 的特殊值，对于这个值，这一重要的**参量在尺度改变下保持不变**．g_c 将标度到强耦合极限($g\to\infty$)的那些 g 值(即 $g>g_c$)与标度到弱耦合极限($g\to 0$)的那些 g 值(即 $g<g_c$)分开．在图 4.19 与 4.20 中，不稳定不动点预示着相变的到来，即图 4.19 中的逾渗阈值与图 4.20 中哪一党取胜的转变．(联系到图 4.20，应注意到最下边的那条曲线描绘出当选举单位标度

到更大的单位时，少数党获胜的机会消失．这条曲线完全类似于图 5.18 所描述的向 $g=0$ 趋近的曲线。）图 5.18 对 $d=3$ 的 $\beta(g)$ 曲线中，**不稳定不动点预示着安德森转变的出现．**

对于图 5.18 中 $d=1$ 的曲线，$\beta(g)$ 总是负值，因此一切 g 的值最终均重标度到（"最后流向"）$g=0$ 的定域极限．这一点与理论符合．莫脱（1974）证明，在一个静止的、无序的、一维系统中，即使是很弱的无序，所有的电子态均为定域态．但是，标度理论的惊人的（也稍有争议的）结果是：即使二维情形，所有 g 值也流向 $g=0$，如图 5.18 中 $d=2$ 曲线所示．然而，这种表面上惊人的结果看来与二维的其它一些定理类似，即使理论上是严格的，结果仍不能应用于大多数真实体系，其原因在于一些有关数量的大小上．佩尔斯曾提出一个著名的定理：严格地说，二维无长程序（因而没有相变）．许多实验，例如关于吸附于固体表面的亚单层氦的实验，肯定与这点矛盾．理由在于，计算的关联长度（在此距离上有序得以保持）虽然是有限的，但结果表明，它比实验可达到的样品线度仍要大得多．一个与上述讨论类似的情况可以很好地应用到图 5.18 中 $d=2$ 的标度结果，特别是因为 $\beta(g)$ 函数在大 g 值时非常接近 $\beta=0$ 轴（因此 $g(L)$ 随 L 增加减小极慢）．在涉及"二维"无序系统的许多实验情形下，定域长度可以大大超过样品线度．这也可以解释为什么某些对 $d=2$ 系统的计算机模拟显然呈现定域的↔扩展的安德森转变，尽管标度理论（方程（5.24）的结果）要求 $d>2$ 才发生这种转变．

对三维无序系统（许多很重要的非晶态固体），标度理论清楚地预言存在安德森转变．为了把 $d=3$ 时在 $(g,\beta)=(g_c,0)$ 的不稳定不动点与费米能量通过一个迁移率边（如图 5.14(b)中的 E_c）时发生的安德森转变联系起来，需要注意到，对导致方程（5.21）中 g 的定义的（5.16）—（5.20）式的讨论，系指一定能量 E 的电子．我们已经考虑了在固定 E 时 g 与标度有关的行为．现在

让我们把注意限制到 g_0，即在固定的微观长度尺标 L_0 处的广义电导率，L_0 的量级为原子之间的(或位置之间的)距离．这个量参量地依赖于电子能量，即 $g_0 = g_0(E)$． g_0 随 E 的平滑变化确定了迁移率边 E_c 的位置，亦即 g_0 通过临界电导时所相应的能量值：$g_0(E_c) = g_c$.

除了把图 5.18 中 $\beta(g)$ 取零值视为定域↔退定域转变以外，标度理论还分析了在 g_c 点跨越 $\beta = 0$ 时 β 曲线的斜率，由此得到在迁移率边邻域临界行为的信息． 这里不详细讨论这是如何完成的，不过，它与用(4.24)式从图 4.21 和 4.22 的重正化群计算机模拟数据中得出逾渗指数 ν 的方法有密切联系．对于逾渗，指数 ν 描述了从下侧趋近阈值时集团平均线度的发散行为： $l_{av} \sim (p_c - p)^{-\nu}$．对于定域化，相应的指数(用同一符号表示)描述了从定域态一边趋近迁移率边时，波函数的定域长度($\psi \sim e^{-\alpha R}$ 中的 α^{-1})的发散：

$$\alpha^{-1} = l_{loc} = (E_c - E)^{-\nu}. \tag{5.27}$$

这个结果与图 5.18 一样，说明$(\nu g_c)^{-1}$ 由 $g = g_c$ 处 $\beta(g)$ 的斜率确定．类似地，$\sigma \sim (E - E_c)^t$ 中的电导率指数 t (描述了在迁移率边以上电导率的增长)也可以确定．对于 $d = 3$，结果证明 $t = \nu$．从计算机模拟以及 ε 展开的计算所得的估计为 $t = \nu \approx 1$.

比较标度理论所得到的电导率指数与图 5.16 对 Si : P 系统的实验结果，我们发现 $t = 1$ 要比逾渗理论值 $t = 1.65$ 更好地符合实验结果 ($t = 0.5$)． 标度理论的结果仍然代表一个绝缘体↔金属转变，但远不如观测到的那样尖锐．从表 5.2 中清楚看出，标度理论归根结底仍是基于原来的安德森模型，它是一个独立电子的理论，即忽略了电子-电子关联效应．人们相信，正是这种关联效应(在 § 5.5 中讨论过的)，是产生上述这一差别的原因．

参考文献

Abraham, F. F., 1980, *J. Chem. Phys.* **72**, 359.

Abrahams, E., P. W. Anderson, D. C. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan, 1979, *Phys. Rev. Letters* **42**, 673.

Adler, D., 1982, in *Handbook on Semiconductors, Vol.* 1, edited by W. Paul, North-Holland, Amsterdam, p. 805.

Anderson, P. W., 1958, *Phys. Rev.* **109**, 1492.

Anderson, P. W., 1978, *Rev. Mod. Phys.* **50**, 191.

Angell, C. A., and K. J. Rao, 1972, *J. Chem. Phys.* **57**, 470.

Cohen, M. H., H. Fritzsche, and S R. Ovshinsky, 1969, *Phys. Rev. Letters* **22**, 1065.

Cohen, M. H., and G. S. Grest, 1979, *Phys. Rev. B* **20**, 1077.

Cohen, M. H., and D. Turnbull, 1959, *J. Chem. Phys.* **31**, 1164.

Grest, G. S., and M. H. Cohen, 1981, *Adv. Chem. Phys.* **48**, 455.

Hess, H. F., K. DeConde, T. F. Rosenbaum, and G. A. Thomas, 1982, *Phys. Rev. B* **25**, 5578.

Mott, N. F., 1949, *Proc. Phys. Soc. (London)* **A62**, 416.

Mott, N. F., 1968, *Phil. Mag.* **17**, 1259.

Mott, N. F., 1974, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London.

Thouless, D. J., 1974, *Physics Reports* **13**, 93.

Turnbull, D., and M. H. Cohen, 1961, *J. Chem. Phys.* **34**, 120.

Turnbull, D., and M. H. Cohen, 1970, *J. Chem. Phys.* **52**, 3038.

Zallen, R., 1979, in *Fluctuation Phenomena*, edited by E. W. Montroll and J. L. Lebowitz, North-Holland, Amsterdam, p. 177.

Zallen, R., and H. Scher, 1971, *Phys. Rev. B* **4**, 4471.

Ziman, J. M., 1979, *Models of Disorder*, Cambridge University Press, Cambridge.

第六章　光学性质和电学性质

§6.1　局域有序和化学成键

论述非晶固体特别是非晶半导体物理性质的文献正大量地迅速地增长。列于本章末的文献包括了几本极好的著作和评述，它们展现了实验凝聚物质物理中这一活跃的领域。其中最重要的是莫脱和 Davis 的经典著作，这本书广泛地评述了在这类固体中观察到的许多电子行为。

本章的目的是向读者介绍非晶态固体的光学性质和电学性质这一领域中一小部分引人入胜的内容，希望能促使读者迅速攻读上述领域的现代文献。在这一短篇中所选择的内容自然因作者的背景和爱好(如果存在)而有一定倾向性，同时这种选择也受到阐述某些一般原理和(或)与本书中涉及到的其他题目相衔接的机会所影响。特别是与在第一章中提到的某些应用有关的性质，我们将着重予以讨论。更一般地说，我们企图阐明一些方式，非晶态固体的光学性质和电学性质借此而不同于(或在某些情况下**并非**不同于)晶态固体的性质。

作为一个良好的开端，图 6.1 比较了锗的三种主要凝聚相的光学性质(Tauc, 1974)。这里显示的是反射率 R 作为光子能量 $h\nu$ 的函数的整个紫外光谱，这是与电子激发有关的光谱区间。对于这些光谱应注意的第一件事是液态锗显示的低频行为与其两种固态形式的行为很不相同。对液态锗，在 $h\nu \to 0$ 时 $R(h\nu)$ 接近于 100%，而对两种固态锗，$R(0)$大约是 36%。晶态和非晶锗在红外区都是透明的，而且数值 $R(0) = 0.36$ 指出，两种固体的长波长

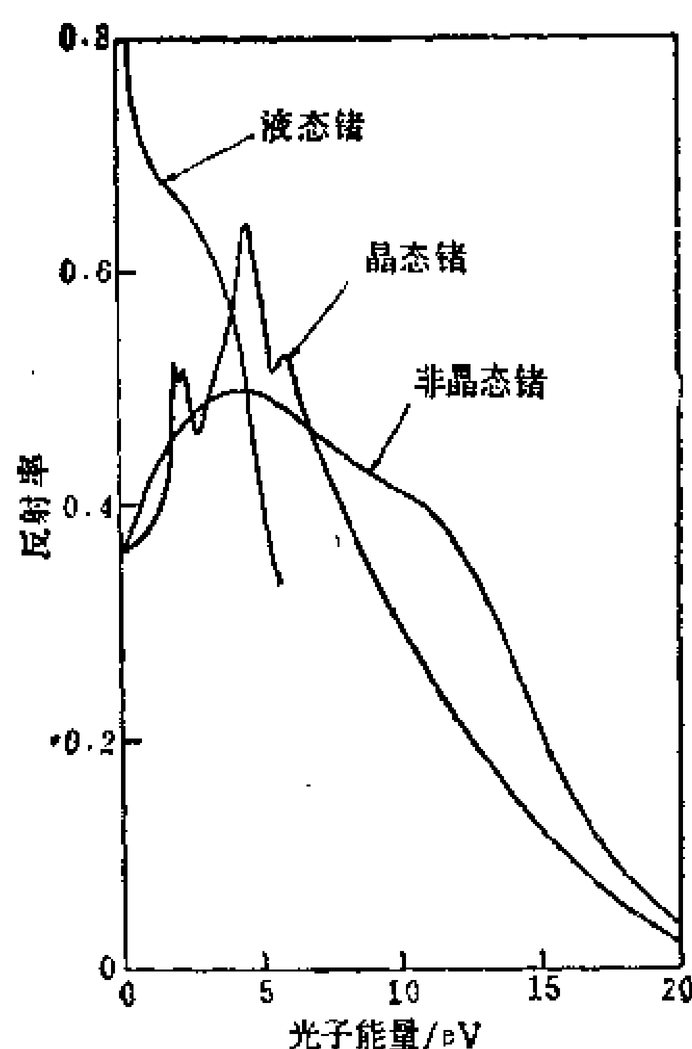


图 6.1 晶态、非晶态和液态锗在电子激发区间的基本反射率谱 (Tauc, 1974).

折射率约为 $n = 4.0$. (R 和复折射率 $n^c = n - ik$ 间的关系是 $R = |(n^c - 1)/(n^c + 1)|^2$. 对于透明材料,消光系数 k 很小: $k \ll 1$.) 它们的长波长光学行为反映了锗晶体和锗玻璃两者都是半导体这一事实. 另一方面, 液态锗显示了典型的金属型长波长反射率. 事实上液态锗是一种金属.

一方面是非晶锗和晶态锗,另一方面是液态锗,两者之间这种惊人的差别提供了一个很有力的证据, 它证明了在确定材料的基本性质时**短程序处于首要地位**. 如在第二章中所述, 非晶锗和晶态锗具有相同的四配位局域有序. 但在液态锗中短程序剧烈地改变到 $z = 8$ (近似地),同时电子结构也完全变了.

与锗的情形不同，对晶态硒、非晶态硒和液态硒进行的类似比较得出：硒的所有形态都是半导体。在硒的各种凝聚相中短程序都相同($z=2$)。

回到图 6.1，我们把注意力集中在非晶锗和晶态锗光学性质的比较上。晶体光谱中轮廓分明的特征是由于在晶态物质中存在长程序的缘故。正如在前一章中联系图 5.14 已讨论过的，在晶体电子态密度 $n(E)$中出现的轮廓分明的结构是能带结构的产物，它来自 $\boldsymbol{k}$ 空间的特殊位置（"临界点"），在这些地方梯度 $\nabla_{\boldsymbol{k}}\cdot E(\boldsymbol{k})$为零。因为控制晶态半导体吸收光谱紫外区的一级允许电子跃迁是 $\boldsymbol{k}$ 守恒的"直接"跃迁（这一选择定则实质上相当于动量守恒），因而此光谱反映了联合态密度 $n_{cv}(E)$。因为 $n_{cv}(E)$ 由 $E_{cv}(\boldsymbol{k})=E_c(\boldsymbol{k})-E_v(\boldsymbol{k})$ 确定，并在对应于使 $\nabla_{\boldsymbol{k}}\cdot E_{cv}=0$ 的 $\boldsymbol{k}$ 值的能量处有结构，因而晶体能带结构同样造成光吸收谱中的结构，这又转过来反映在 $R(E)$ 中，如图 6.1 中的晶态锗所示。这种临界点(或"van Hove")的谱异常在低温晶态谱中特别尖锐，它们是平移周期性($\boldsymbol{k}$ 作为一个好量子数)的特有结果。如此类似的精细结构在玻璃物质的光谱中是不存在的，这已被图 6.1 中的非晶锗所证实。

如果忽略在晶态锗中存在而在非晶锗中所缺少的精细结构，则在两者的电子光谱中也将保留一些整体的相似性。对两种半导体，反射率的最大值都在 5eV 附近，这一能量是第一基本吸收带位置的粗略测量，也大约是固体中最高价带和最低导带之间的平均能量间隔（"平均能隙"，记作 E_{av}）。其平均能隙间之相似也在红外折射率 n 的类似中再次体现，因为介电理论再次表明 n^2-1 是 $(1/E_{av})^2$ 的标度。用于确定价带到导带电子跃迁能量阈值 E_g 的吸收边测量（对晶态锗 E_g 表示能带隙，而对非晶锗表示迁移率隙，如图 5.14）也发现，对于两种材料甚至 E_g 也近似相同（刚好在 1eV 之下）。

上一段所评述的现象，即非晶锗和晶态锗在其电子结构方面

是具有强烈相似性的半导体(平均能隙和最小能隙两者都近似相同),这是由于这两种共价固体具有相同短程序的缘故。现在我们应当想到，对于接受了晶体电子态的布洛赫-威尔逊-佩尔斯理论的传统固体物理学家来说，能隙(如图 5.9(b)所示的能带结构)与晶体的**平移对称性**有密切联系。 非晶锗的 E_{av} 和 E_g 在实验上十分确定并与晶态锗中的对应能量差别极小这一事实，从上述传统凝聚态物理的观点来看至少是不可思议的(进一步说,使人为难)。然而大多数**化学家**对所有这一系列现象却没有疑问，化学家习惯于注意与材料中局域有序有关的**键结构**. 这种化学的观点自然地强调短程序,并不考虑与有无平移不变性有关的问题,因而它对晶体和玻璃体**两者**都同样有效。

物理学家已越来越多地采纳化学家的这种观点并将它作为一种坚实的基础，由此着手去分析非晶态固体的电子结构。Mooser 和 Pearson (1960), Kastner (1972), Adler (1980) 已经很好地讨论了这一方法，它对共价半导体是很贴切的。以两种元素固体来说明这一方法的能级图已表示在图 6.2 和图 6.3 中,这两种元素固体是两种主要半导体(即四面体键半导体和硫系半导体)的典型代表。图 6.2 是锗的化学键图,图 6.3 提供了硒的成键图，而每个图同时适用于这些半导体固体的结晶和非晶**两种**形态。

在锗原子内的 32 个电子中有 28 个占据了低能轨道，形成电子态的头三个壳层，它们是紧紧地束缚于锗核的。 这些"核心电子"在固体中与在自由原子中本质上是相同的，它们不参与化学键。在固体中有明显改变而成键的是占据原子中两个 $4s$ 态和两个 $4p$ 态的四个高能量的电子，像图 6.2 所示的步骤看到的那样。第一步由杂化构成 4 个等价的 sp^3 轨道。 因为杂化使三个 p 态和一个 s 态混合,而基态原子有两个 s 态和两个 p 态被占据,因而这一步需要一个 $s\rightarrow p$ "提升能"(对锗和硅大约是 6eV)。 该能量的损耗在下一步中得到更多的回收,届时四个近邻锗原子(类似地也通

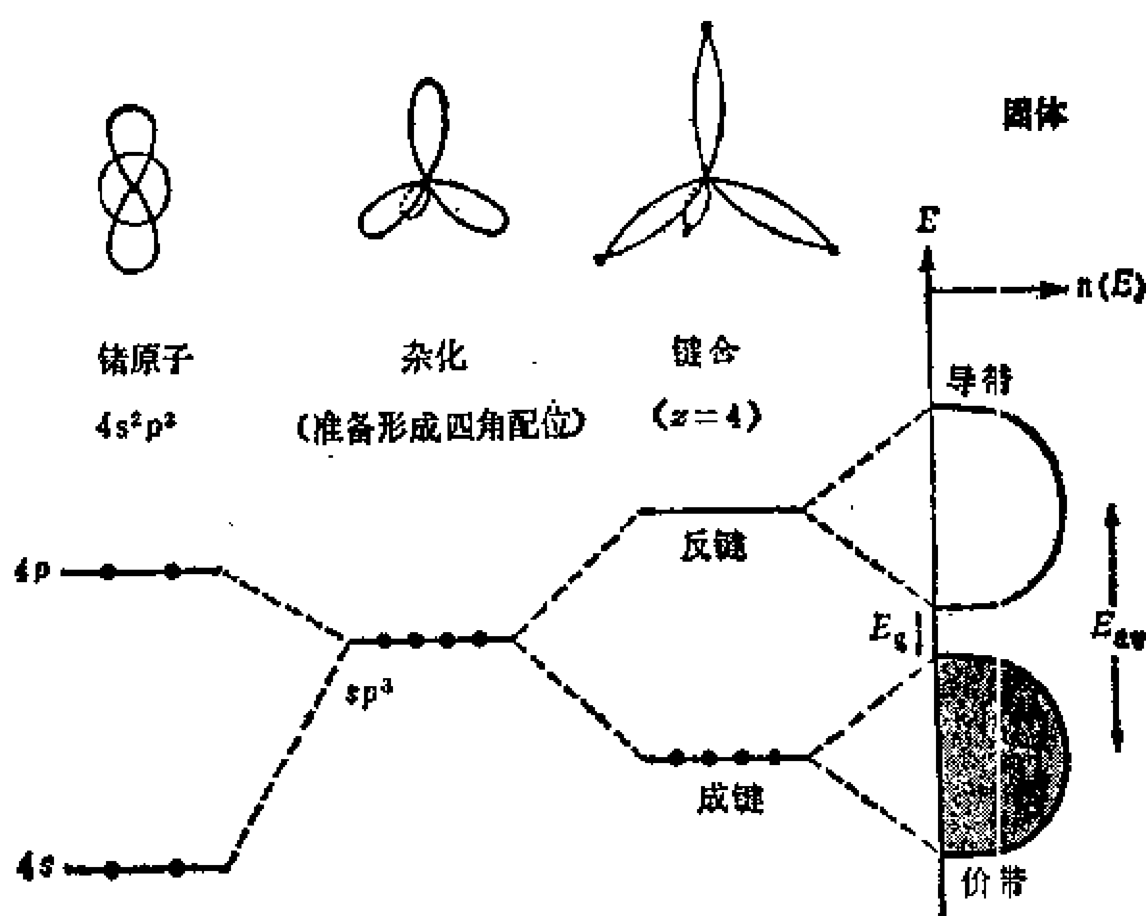


图 6.2 锗的四角配位共价固体(晶态或非晶态)电子结构成键的示意图

过 sp^3 杂化"准备成键")移来靠近早先的原子，形成像固体中局域有序的那种位形. 近邻原子上彼此相向而沿着锗-锗键轴重叠的两个原子的 sp^3 轨道此时相互作用,形成两个新轨道，即一个成键轨道和一个反键轨道.

反键轨道是 sp^3 轨道的这样一种组合,它在沿键轴的中间有一个结点,而成键轨道是特别光滑的组合,它在结构上是原始轨道沿这个轴的相加. 相对于原子的 sp^3 轨道而言，成键轨道能量较低,因为动能减少了，这是波函数沿着键退定域的结果：现在电子扩展到两个原子周围而不仅仅是一个了. 反键轨道因为在键的中点引进了零点交叉而在空间振荡更烈，它的能量(相对于原子的 sp^3 轨道)上升了一个类似的值. 成键-反键劈裂对锗大约是 5eV.

沿着每一个键,成键轨道可容纳两个自旋相反的电子,反键轨道也如此. 因为对每一个键可以得到两个电子，而每个联系于该

键的原子各贡献一个，所以只有成键轨道被填充。这样能量有净的下降，这当然就是首先形成共价键固体的原因。粗略地说键合能的计算如下所述。一个 $s \to p$ 的提升(从一个 $s^2—p^4$ 原子形成 sp^3 杂化)消耗6eV的能量,但因为在形成键时所有四个杂化轨道下降进入成键态，它导致 4×(—2.5eV)的变化，使净的变化是每原子 —4eV (或每个键为 —2eV)。

在固体中，键之间的相互作用使成键能级和反键能级展宽形成能带，如图 6.2 右侧所示。E_{av} 和 E_g 是平均能隙和能带隙。要强调的一点是态密度整体方面对晶态固体和非晶态固体两者是相似的，因为整个电子结构是按图中其余部分所指出的方式由短程序产生的。E_{av} 反映了成键-反键劈裂。在非晶形态中长程无序的影响(例如有限态密度的拖尾进入到了 E_g 所跨越的赝能隙区间)并不破坏这个主要特征。这一结论在通过图 6.3 将要讨论的硫系物中甚至更加显著。

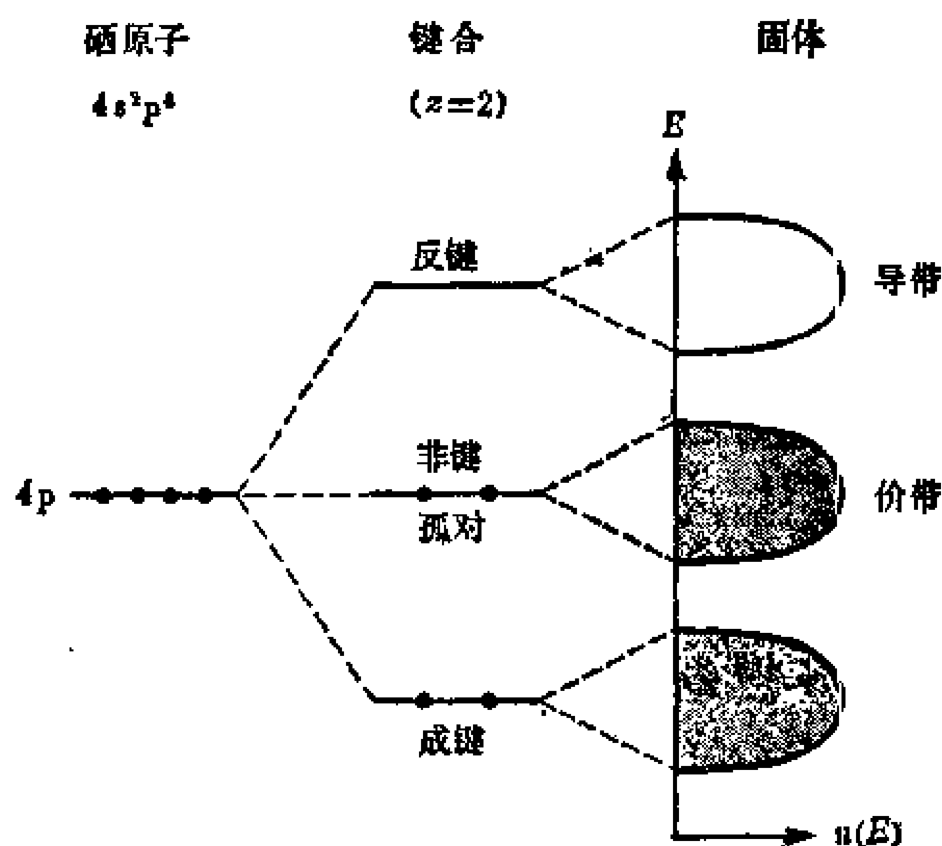


图 6.3 固态硒电子结构的成键示意图

有 34 个电子(与锗的 32 个电子相对照)的一个硒原子有六个电子在紧壳层的外面:两个 $4s$ 电子和四个 $4p$ 电子. 普遍的观点认为 $4s$ 电子在能量上处于足够深处,它们可当作原子实的一部分,而且在化学上是很迟钝的,当涉及到成键时它们在图外较远处(实际上图 6.3 正是这样). 化学作用发生在四个 $4p$ 电子之间. 存在着三个正交的 p 函数轨道,每个轨道最多可容纳两个电子(自旋相反). 这些轨道之一实际上被两个自旋相反的配对电子占据. 这些电子就是所谓的**非键**电子或**孤对**电子 (nonbonding or lone-pair electrons). 近似地说,它们的能量未受到化学成键的影响,而且它们也不参与化学成键. 成键是由其他两个 p 轨道产生的, 每一个轨道上只有一个电子占据,此时两个邻近的硒原子移到附近,其单占据的 p 轨道与原先那个原子的单占据 p 轨道排成一条直线, 互相重叠和互相作用(类似于图 6.2 中所概述的锗的情况, 但现在 $z = 2$ 代替了 $z = 4$). 此时这种固体中的电子结构如图 6.3 右边所示.

与图 6.2 中锗的情形一样, 硒中的导带来自反键能级. 但正如在图 6.3 中所见,在固体硒中的最高价带不是由成键态形成的,而是被非键态或孤对态所替代. 由于这一原因,硫系半导体(定义为具有硫、硒或碲作为主要成分,比如在 Se, $GeSe_2$ 和 As_2S_3 中那样)有时被称作"孤对半导体" (Kastner, 1972).

图 6.3 中对硒所概述的价带态密度内非键/成键的分离已在硫系物中作为其紫外光谱特有的双峰特征显现出来. 这一在锗族四角半导体中所缺少的特征将在论述光学性质的下一节中讨论. 在这一点上有指导意义的是, 注意到在四角半导体和硫系半导体的物理行为中另一个有趣的差别, 这可以方便地用比较图 6.2 和 6.3 中定性的态密度的方法来讨论.

图 6.4 显示了在薄 As_2S_3 玻璃样品上在高静压下完成的一系列光学实验的结果. 图中也包括了在同一实验过程中在薄 ZnTe 单晶上所观察到的结果. (ZnTe 样品放在压力室中, 在实验过程

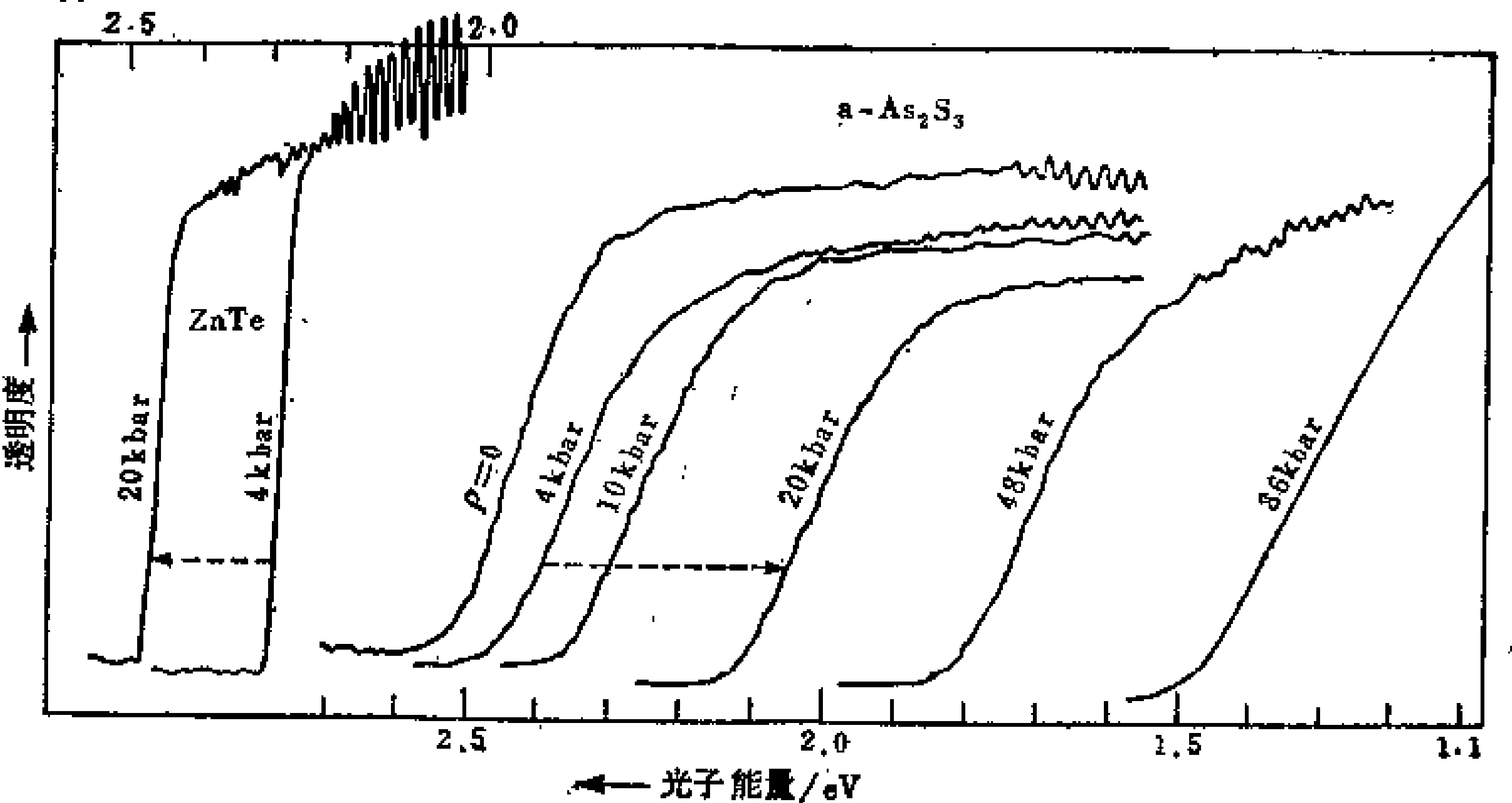


图6.4 压力对四角键半导体和硫系半导体光能隙影响的对比
(Weinstein, Zallen, 和 Slade, 1980)

中作为压力规使用，而它的行为也被用于说明此刻要描述的对比.）图 6.4 中每条曲线都显示出在光学吸收边附近透光性作为光子能量的函数(在一个特定压强下)的行为，光学吸收边即由价带顶到导带底光诱发电子跃迁的能量阈值．透光性随着光子能量的增加(注意在图 6.4 中 $h\nu$ 向左边增加)而发生的截断提供了能隙 E_g 的光谱测量.

图 6.4 中所显示的结果揭示出，当固体受到压缩时能带隙 E_g 对四角键半导体 ZnTe 而言是**增加**的，而对硫系玻璃 As_2S_3 来说则是**减小的**． 事实上**在压力响应中**这种**定性的差别**一般都观察到了：对四角键锗族半导体，通常发现 $dE_g/dP > 0$，而对硫系孤对半导体其规律是 $dE_g/dP < 0$． **这种差别对结晶形态与非晶形态是一致的**． 在压力下晶态 As_2S_3 的行为类似于图 6.4 中所显示的非晶 As_2S_3 的行为，同时非晶四角半导体通常也表现得类似于它们的晶态对应材料．因此，其行为分成两类的这种现象必定和下述四角共价固体与硫系共价固体之间键的差别有关.

我们可以借助于图 6.2 和图 6.3 以及前面在第三章中讨论过的网络维数在结构方面的概念来理解能隙的压力响应分成两类这一现象。让我们回忆一下，网络维数按其定义是共价键分子单元在宏观上扩展开的维数。 如列于表 3.2 中的晶态样品所示，Ge，As_2S_3 和 Se 分别表现为三维网络固体、二维网络固体和一维网络固体.

在三维网络固体中，如像在锗族四角半导体(晶态和非晶态两者)中一样，加压必将压缩材料中的共价键。当键缩短时，成键-反键劈裂增大，因为成键原子间的相互作用增加了． 所以按图 6.2 的 E_{av} 增加．能带隙通常以与平均能隙相同的方式改变，即 E_g 增加，以至 dE_g/dP 是正的.

在一维和二维网络固体中，以硫系半导体为例，压力(在一级近似下)不使共价键缩短．在这类本质上是分子型的固体中，由于

存在软的分子键，这些硬键不受压缩的影响．在压力下首先被压缩的是分子之间的柔软体积，此时共价键分子单元的内部结构相对而言只受到很小影响．这样，在硒中 Se_N 链受到显著推移而紧靠到一起了，但在链内部 Se—Se 键长改变很少．因为这一缘故，成键-反键劈裂很少受到压力的影响，按照图 6.3，非键-反键劈裂（它构成了硫系物的平均能隙）也同样如此．

虽然压力在（非键）价带重心与导带重心之间的能量间隔 E_{av} 上的效应相对来说是小的，但它对硫系物中这些带的宽度有显著影响．由于在受压固体中分子单元拥挤到一起而迫使分子间的相互作用（即在硒中的链-链相互作用）增强，在压力下两个带都加宽了．这种展宽使价带顶和导带底彼此接近．这样 E_g 减少，同时 dE_g/dP 为负．

上面的讨论说明了图 6.4 中所显示的行为的普遍性：在四角半导体中压力导致光吸收边兰移（$dE_g/dP>0$）；在硫系半导体中压力导致光吸收边红移（$dE_g/dP<0$）．这个讨论包括网络拓扑和化学成键，而平移对称性的存在与否是无关紧要的．请注意孤对硫系半导体是分子固体（网络维数低于三），它有很好的可压缩性．高压对于电子结构的影响可以是很显著的．在图 6.4 内描述的实验中所观察的 As_2S_3 玻璃样品在零压下是桔黄色的，在 50kbar（$1bar=10^5Pa$）下呈深红色，而在 90kbar 下是不透明的（虽然这时样品对红外光是透明的，但用眼看却不透明）．在此区间上改变压力，光学能带隙在超过 1eV 的能量区间上调节．

§6.2 光学性质

与光相互作用提供了一个探测固体的电子结构和振动结构的有效方法．在一级光吸收过程中只包括固体的一个简单元激发（电子的激发态、声子模等），在此过程中被吸收光子的能量等于所

产生的元激发的能量。这样的实验直接记录了固体的特征能谱。非晶态固体的光学性质已经显示在图 6.1 和图 6.4 中。在这一节中我们要介绍几个深一层的光谱实例，同时希望稍微更系统地来处理这一重要课题。光谱除了告诉我们这些材料的性质以外，它也与令人感兴趣的应用有关，即这些应用依赖于它们的光学特征(例如光学纤维要透明性好，太阳能电池则相反)。

关于光学性质首先有几点要注意。固体的光学响应函数可以由不同的方法来确定，每种方法一般都包含一对谱函数(两个谱函数是需要的，以用于描述这一响应的振幅和相位)，典型的方法是令这对谱函数等于一个与频率有关的复量的实部和虚部。例如，复介电常数 $\varepsilon^c(\nu) = \varepsilon_1(\nu) - i\varepsilon_2(\nu)$，将频率为 ν 的入射光波的电场振幅 $E(\nu)$ 与固体中被诱导的偏振波的复振幅 $P(\nu)$ 联系起来，这关系为 $P(\nu) = (1/4\pi)[\varepsilon^c(\nu) - 1]\ E(\nu)$。复折射率 $n^c(\nu) = n(\nu) - ik(\nu)$ 与 $\varepsilon^c(\nu)$有关，$[n^c(\nu)]^2 = \varepsilon^c(\nu)$，同时复反射振幅系数 $R^{1/2}e^{i\theta}$ 由$(n^c - 1)/(n^c + 1)$给出。这里实量 $R(\nu)$是反射率，即实验所观测到的反射束强度对入射束强度之比(在接近正入射下观测，样品的安排要使得没有光线从样品后表面反射回来)。由于因果顺序是对任何响应函数的一般要求，因而存在着将每一个这种复量的实分量和虚分量联系起来的积分方程，即克喇末-克朗尼格 (Kramers-Kronig) 关系。在一个足够宽的频率区间上知道一个分量后通过适当的积分变换能相当精确地确定另一个分量。这样，如果在 ν 的一个很宽的谱区间上已知反射率 $R(\nu)$，就可以确出共轭相因子分量 $\theta(\nu)$ 同时(按照上面所提及的在一系列光学函数之间写下的关系式) $n^c(\nu)$ 和 $\varepsilon^c(\nu)$ 也是如此。人们经常遵循的正是这种过程。最后，对于能够观测光通过样品而透射的情形(如图 6.4)，光吸收系数 $\alpha(\nu)$ 可以被测量。这个量描述了在固体内传播的束流强度($I(x) = I(0)e^{-\alpha x}$，其中 $I(x)$ 是经过长度为 x 的路程后的强度)的衰减。与已提到的其他光学量不一样，$\alpha(\nu)$ 不是

无量纲的，而是有长度倒数的量纲。在吸收边处较窄的谱区间内，$\alpha(\nu)$和 $\varepsilon_2(\nu)$彼此近似成正比，其关系为 $\alpha=(2\pi\nu/nc)\varepsilon_2$，其中 c 是光速。介电常数的虚部 $\varepsilon_2(\nu)$ 是吸收的无量纲度量，也是与固体的电子态密度和振动态密度等微观性质有最紧密联系的光学函数。

图 6.5 显示了结晶形态硫系 As_2S_3 光学响应的主要轮廓（Zallen 和 Blossey, 1976）。只有相当少的固体在这样宽的谱区间上已用实验刻画出其光谱的特征，图 6.5 中光子能量跨越了四个数量级。因为非晶形态 As_2S_3 是典型的玻璃，在本书中有几处都用它来说明非晶态固体材料的典型性质，因此它对应的晶态材料提供了一个很方便的出发点。晶态 As_2S_3 的反射率作为光能量的函数

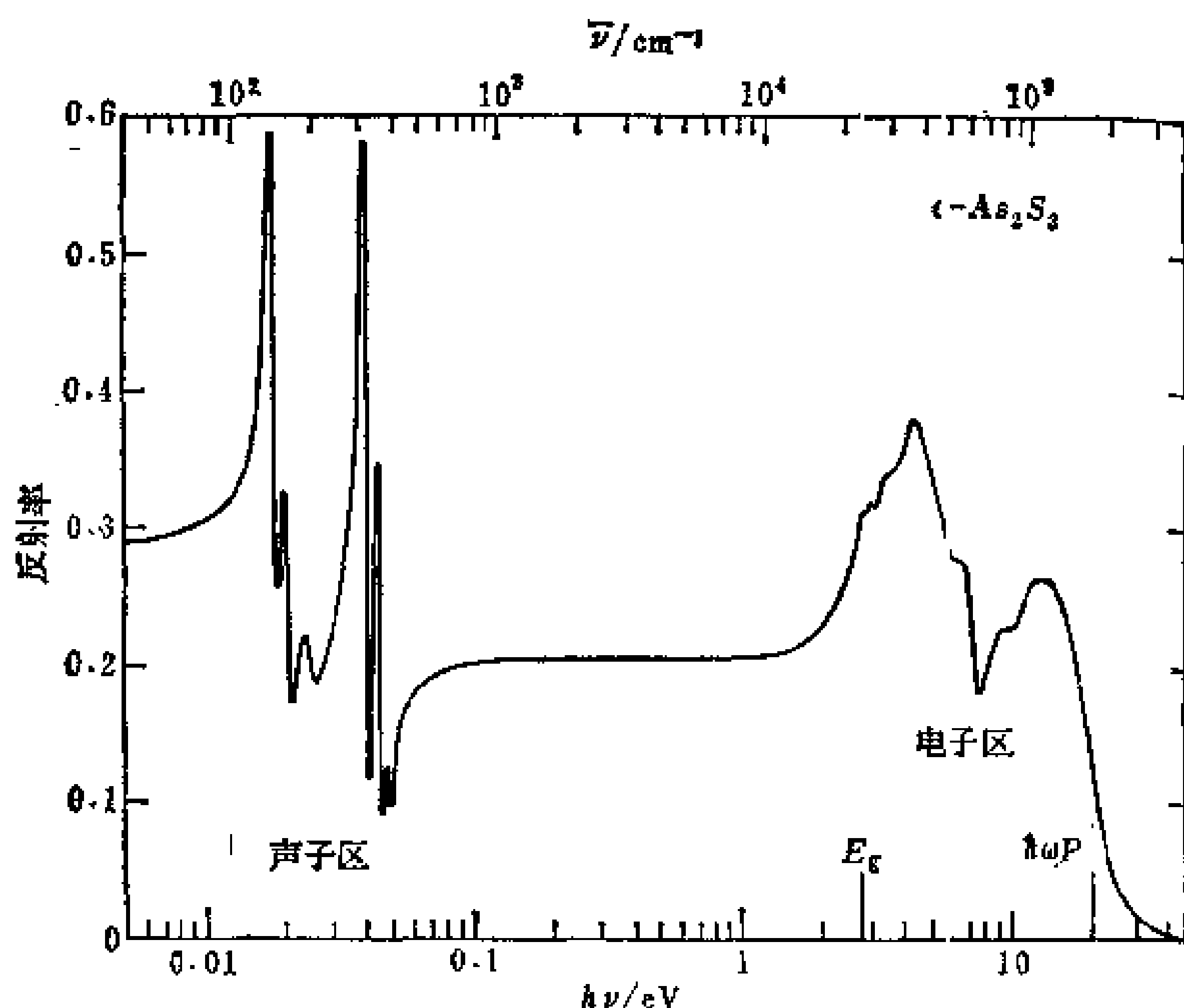


图 6.5 晶态 As_2S_3 光学性质的综合概貌。所表示的反射率是针对一种光极化情形的，光子能量区间从远红外一直到远紫外（Zallen 和 Blossey，1976）。

$R(h\nu)$ 已表示在图 6.5 中，光子能量从远紫外区一直降到远红外区(在图中从右边到左边)。

像图 6.5 这样的反射率谱应该从右向左看，因为它随频率减小趋向于逐渐增大。在极高频下反射率小得几乎消失了，此时固体在光学方面类似于自由空间，因为在它内部对这样快的电磁激发作出响应的可能性是很小的。在图 6.5 右侧外很远处要出现原子核在 γ 射线区间的激发，紧接该处发生的是原子实电子在 X 射线区间的激发，在所显示的标尺上两者对 R 的贡献都可忽略.(在任何情况下，这些高频激发都是自由原子的性质，在晶体和玻璃之间不可能存在差别.)粗略地说从 20eV 开始，固体中价电子激发的响应对反射率才有所贡献。电子从价带到导带的激发产生了在 $R(h\nu)$ 中延续到能带隙 E_g 的结构，这正好低于 3eV。在电子阈值以下，那时 R 变平了，在晶体是透明的整个近红外区间存在着一段空无内容。当光子频率进一步减小到进入远红外区时，场的振荡变得缓慢，以至晶体的晶格振动已足以响应场的振荡。因为原子质量 M 超过电子质量 m 大约 10^5倍，同时原子间的力和原子作用在电子上的力在强度上是可比较的(两者最终都起源于相同的库仑相互作用)，因此显示声子激发的光谱区间在频率上位于比电子激发低 $(M/m)^{1/2} \approx 10^2—10^3$ 倍的地方。克喇末-克朗尼格的分析表明：光吸收系数 α 在紫外电子区间达到 10^6cm^{-1} 量级，在远红外振动区间是 10^4cm^{-1} 量级。在两个区间，晶态的谱都刻画出激烈变化的特征。

我们现在可以用图 6.5 作为一个样板来与对应的非晶态固体进行比较。当然，因为 As_2S_3 玻璃像晶体一样是不导电的固体，其中电子和原子的运动可由入射的辐照来激发，很容易期待在远紫外波长和远红外波长之间将出现两个不同的光响应区间。事实确实如此，但在晶体的光学性质和玻璃体的光学性质之间不存在很明显的有代表性的差别。更值得注意的是我们将看到非晶态固体

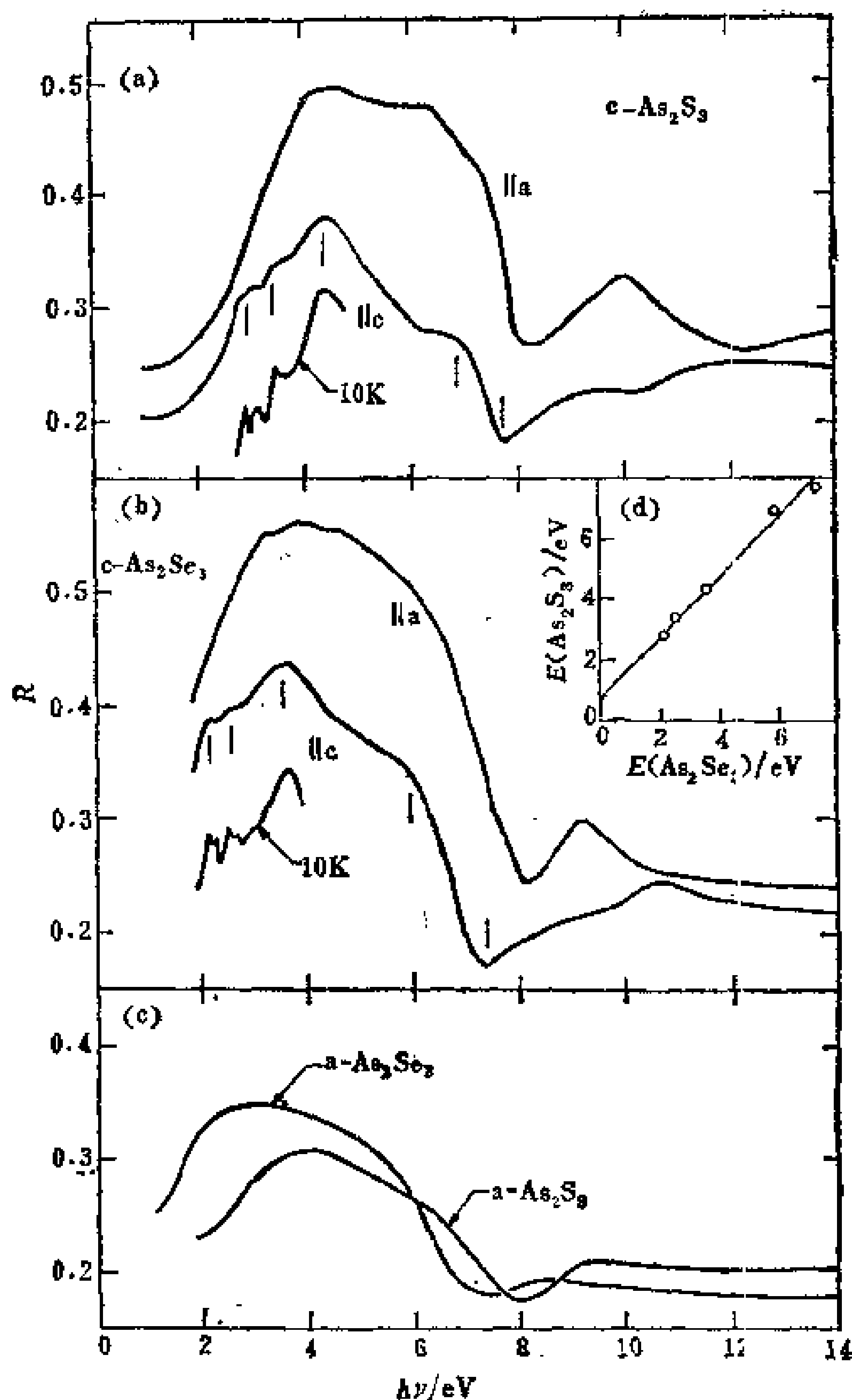


图 6.6 晶态和非晶态 As_2S_3 和 As_2Se_3 在电子区间的反射率谱（Zallen, Drews, Emerald 和 Slade, 1971）。对每种晶体都表示出了两种有关的极化，其中一个的一部分也画出了低温下的结果（为了清楚，10K 的谱下移了 0.10）。玻璃体的谱即使在低温下也不显示表征晶体谱的轮廓锋利的特征。

对于辐照的响应更平等（democratic）。

As_2S_3 和 As_2Se_3 两者的结晶形态和非晶形态的电子激发紫外反射率谱的比较已显示在图 6.6 中。玻璃的光谱表现在底部的一组曲线中，其余两组所包含的是晶体的光谱。非晶态固体在光学上是各向同性的，其中不存在任何与晶轴有关的特殊方向。（顺便说一下，这就是为什么 SiO_2 玻璃作为窗口材料优于石英晶体的原因。）许多晶体在光学上是各向异性的，并显示了依赖于偏振的光谱行为。晶态的 As_2S_3 和 As_2Se_3 就属这种情形，它们是低对称晶体，有三个不同的光谱，与晶轴相对于入射偏振光的电场方向的三种可能取向相对应。图 6.6 中对每种晶体显示了两种偏振情形，图 6.5 中对晶态 As_2S_3 只说明了一种偏振。

较重要的一点是具有轮廓分明的特征的晶体光谱的行为（峰、角、边缘）在低温下观测时变得极端锋利，如图 6.6 所示。这些轮廓分明的特征对玻璃材料即使在低温下也是不存在的。正像在上一节里联系到图 6.1 中比较晶态和非晶态的行为时所讨论过的那样，这种光谱的精细结构是结晶态材料中 $\boldsymbol{k}$ 守恒和能带结构产生的结果。平移周期性要求只有 $\boldsymbol{k}$ 守恒的跃迁（在如图 5.9 所示的 $E(\boldsymbol{k})$ 图中的"垂直"跃迁）对 $R(E)$ 才有重要贡献，同时这一对称性所要求的选择定则使得 $R(E)$ 表现出一些精细结构，它与在该晶态材料的态密度 $n(E)$ 中所显示的结构是相似的。非晶态固体因为缺少长程序而在其相对简单一点的光谱中没有表现出精细结构。

虽然图 6.6 中玻璃体的光谱在对应于晶体光谱中标志能带结构特点的地方，在 0.1eV 的标尺上未表现出特殊性，但在几个电子伏特的能量标尺上它们表现出了确定的特征。进而言之，这些特征（粗略地说，接近 5eV 和 10eV 处很宽的极大被接近 8eV 的一个十分明确的极小所分开）非常接近于类似对应晶体的光谱的整体特征。在 $R(h\nu)$ 中的这些特征反映了对玻璃和晶体两者的紫外光

谱中都存在两个主要的电子跃迁带。非晶态和晶态 As_2S_3 和 As_2Se_3 中的这种情形与早先（图 6.1）在非晶态和晶态锗中发现的情形是相反的，在锗中在紫外区间只看到一个单一的电子带。

上面概述的主要特征，即晶体与玻璃材料在紫外区间的光谱完全相似，以及 As_2S_3 的整体两带形式和锗的单带形式，这些都可用早先在图 6.2 和图 6.3 中说明的化学键思想来解释. 因为这些图中，图 6.2 对应于四角键锗族半导体，图 6.3 对应于硫系半导体，而每一个都仅仅依赖于在该种固体中的短程序，它可等价地用于晶体和玻璃体。进一步说，晶态锗和非晶锗的单带形式来自图 6.2，其中价带起因于成键态，而 As_2S_3 的两带形式来自图 6.3，其中存在着分离开的成键价带和非键价带。利用图 6.3 中所表示的图象可以看出，在 As_2S_3（或 As_2Se_3）中较低的价带起源于与 As—S（或 As—

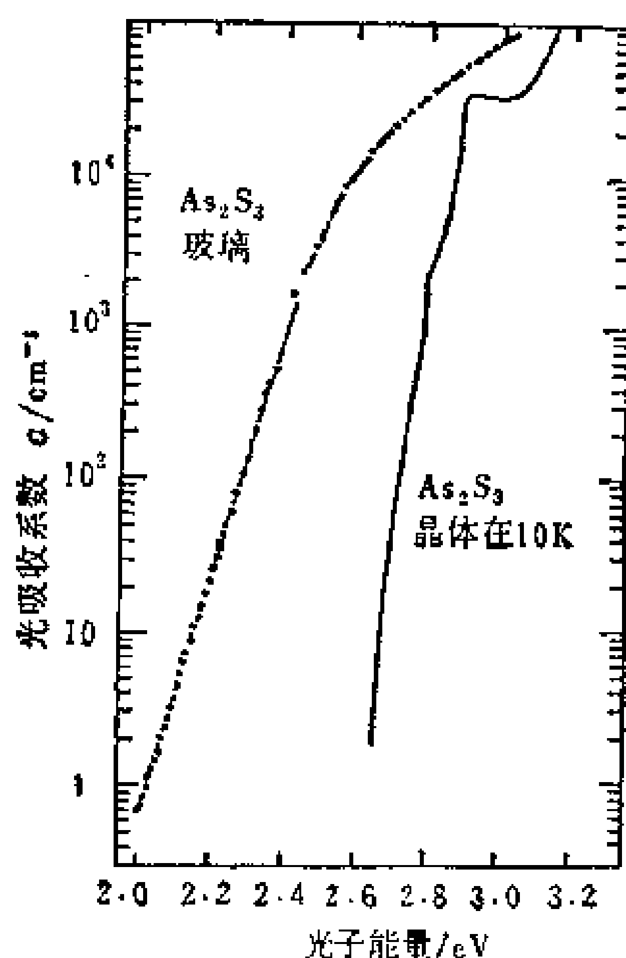


图 6.7 非晶态和晶态 As_2S_3 的光学吸收边的比较
(Tauc, 1974; Zallen 等, 1971)

Se)共价键有关的成键态，而较高的价带则来自与 S (或 Se)原子上的孤对轨道有联系的非键态。

对于 As_2S_3，图 6.5 和图 6.6 的光谱指出，非键→反键和成键→反键的电子跃迁开始发生的阈值分别在光子能量大约是 3eV 和 8eV 的地方。现在让我们集中注意接近 3eV 的基本电子阈值的邻近区域。图 6.7 提供了非晶态与晶态 As_2S_3 两者光吸收边邻近区域的详细情形。它表明随着光子能量的增加，在接近于“光学能带隙”的光谱区间吸收系数 α 急剧地上升，此处电子激发开始起作用，它使这些固体的近红外和可见光谱的透明“窗子”关闭了。α 的变化经历了几个数量级，刚好到图 6.7 的右边 α 达到表征主要电子区间的值($\approx 10^6 cm^{-1}$)。

图 6.7 中的玻璃体的光谱 (Tauc, 1974) 是在室温下得到的，而 10K 时的晶体光谱 (Zallen 等，1971)是为了强调本征的能带结构特性：在 2.9eV 处我们看见有一个很强的能带边缘之间的直接跃迁(它对应于图 6.6(a)中温度为 10K 时的 $R(h\nu)$ 曲线上的第一个峰)，在 2.8eV 处也可以看见有一个较弱的吸收边。正像所期待的那样，非晶态的 As_2S_3 吸收边没有表现出轮廓分明的特征。它的形状在低温下并不改变，然而在 10K 时它向能量较高的方向平移了大约 0.2eV。我们注意到当在同样温度下作比较时，两个吸收边的上面部分($\alpha > 10^4 cm^{-1}$)彼此只有很少的相对移动($\Delta h\nu <$ 0.1eV)，它赞扬下述观点：两种固体中共同的短程序在控制它们的电子结构方面(这里是指能带隙 E_g)有着压倒一切的重要性，这给人留下深刻的印象。

图 6.7 中，在玻璃体的吸收边处，因为不存在任何光谱清晰截断的标记，特征能量的确定并不像在其晶体材料中那样明确。光学能带隙 E_0 的经验定义可以基于这样一种观测结果：即非晶态固体吸收边的上部常可用关系式

$$\alpha \approx \text{const} \times (h\nu - E_0)^2 \tag{6.1}$$

来很好地描述。对 As_2S_3 玻璃，在方程(6.1)中取 E_0 接近于 2.4eV 时在 2.5—3.0eV 区间上适合于图 6.7 的数据，在此区间上吸收水平是从 3×10^3 到 $10^5 cm^{-1}$.

由下述讨论可以给出经验关系(6.1)的粗略证明。在晶体中，只有当初态和终态具有相同波矢量 $\boldsymbol{k}$ 并且满足确定的选择定则时，能量为 $h\nu$ 的光子才可以诱导由能量为 E 的满态到能量为 $E+h\nu$ 的空态的跃迁。这样一来，在能量相差 $h\nu$ 的所有成对电子态中只有极少数对光吸收有贡献。但在玻璃材料中这种限制并不适用。假如我们涉及到的是扩展态，则所有这样的成对态(即能量为 E 的满态和能量为 $E+h\nu$ 的空态)对光学过程都有贡献。假设矩阵元(包括与 ν 有关的因子)在能量接近电子阈值的小区间上近似是常数，则介电常数的虚部(吸收部分)可以写为

$$\varepsilon_2(h\nu) = \text{const} \times \int n_v(E)n_c(E+h\nu)\mathrm{d}E, \qquad (6.2)$$

这里 $n_v(E)$ 和 $n_c(E)$ 是价带态密度和导带态密度。如果我们现在假设，像在晶体中一样，在离能带边缘不太远处扩展态密度由 $n_v(E)\sim(E_v-E)^{1/2}$ 和 $n_c(E)\sim(E-E_c)^{1/2}$ 给出，那么方程(6.2)给出 $\varepsilon_2\sim(h\nu-E_0)^{1/2}$，其中 $E_0=E_c-E_v$。由于在靠近吸收边的狭窄光谱区间内 α 正比于 ε_2，因而关系式(6.1)成立。无论如何，$\alpha^{1/2}$ 对 $h\nu$ 的图形都经常产生一条相当好的适合于玻璃体吸收边的直线，而外插到 $\alpha^{1/2}=0$ 处的 $h\nu$ 值为光学能带隙 E_0 提供了方便的实验上的基准点。服从(6.1)式的吸收边有时称为 **Tauc** 边。在四角键非晶态半导体以及硫系玻璃中都可找到它。

在 Tauc 边区间以下的低吸收水平的区域 ($\alpha<10^3 cm^{-1}$)，$\alpha(h\nu)$ 有一个指数型的拖尾，如图 6.7 中 As_2S_3 玻璃的曲线所示。这一指数型拖尾在低温下依然存在，一般说来它与存在于非晶态固体中的内禀无序有关。一种可能的解释是存在着无序所诱导的局域电场(例如对应于图 5.15 中等位线的场，或是 6.4 节中将要讨论的由天然缺陷所产生的场)。

虽然在玻璃体中这种拖尾的存在意味着在 E_0 以下的吸收截断不太像在对应的晶体中那样尖锐(图 6.7)，但它随 $h\nu$ 减小时的指数下降也迅速地将 α 推到很小的数值。事实上 As_2S_3 玻璃有许多应用，已用作一种红外窗口材料，甚至还将用于红外传输光纤的光波导。SiO_2 基玻璃当然是**最优越**的光纤材料，它的透射性远远超过任何其他已知固体。如在第一章中所提及的，光子能量 $h\nu = 0.8$ eV 的光在这种玻璃材料中传播一公里长度后，其强度的损失小于 10%。光学衰减的这一惊异的低水平(<0.2dB/km)对应于比 10^{-6} cm^{-1} 还要低的吸收系数 α，大约在紫外吸收带处量值之下十二个数量级。 0.8eV 这样低的 α 值是从 E_0 附近开始经过很长的指数下降而达到的，在 SiO_2 中 E_0 大约是 9eV。

我们现在转向透明区间的另一侧(远红外区)，在那里我们看到与振动激发有关的强烈吸收过程，正如在图 6.5 左侧的晶态 As_2S_3 所示。 在晶态固体中晶格振动激发是由波矢 $\boldsymbol{k}$ 以及频率 ν 所表征的平面波。激发的每一个模被称为一个声子模，而声子的色散关系 $\nu(\boldsymbol{k})$ 给出了振动模的能量-动量描述，它类似于晶体电子态的能带结构描述 $E(\boldsymbol{k})$。 在非晶态固体中，振动模不再是平面波($\boldsymbol{k}$ 没有意义)，但我们将继续用“声子”作为这种固体中振动元激发的简便缩写。在玻璃体中 $\nu(\boldsymbol{k})$ 不是一个正确的概念，但振动态密度 $g(\nu)$ 的概念仍保持其正确性。这里 $g(\nu)d\nu$ 是每单位体积内频率在 ν 到 $\nu + d\nu$ 之间的本征振动的个数。

元激发要在光谱中显示出来，从这一角度看晶体和玻璃体之间的差别时，在声子激发的情况下比电子激发的情况更为显著。在电子跃迁的情况下，由晶体中的 $\boldsymbol{k}$ 守恒所产生的光学选择性(动量守恒和吸收光子的 $\boldsymbol{k}$ 矢量在布里渊区尺度上可以忽略的要求)在紫外吸收带上增添了一些精细结构。晶体和玻璃体两者在紫外区间都呈现出一个电子激发的**连续统一体**，它与电子态密度 $n(E)$ 紧密相关。

在声子激发的情况下，晶体中 $\boldsymbol{k}$ 守恒的光学结论远比电子的情况受到更多的限制。在存在于典型晶态固体宏观样品内的 10^{24} 个声子模中，只有极少的几个(其数目为 10^1 量级)在一级光学实验中具有与光相互作用的可能性。图 6.5 左边对晶态 As_2S_3 所描述的结构分明的红外反射率实际上表现的不是连续光谱，而是**线状光谱**。它显示了在光吸收中存在六个锐利的尖峰信号(即在 $\alpha(\nu)$或 $\varepsilon_2(\nu)$上的六个尖峰信号)。这些线所对应的六个晶体振动是在布里渊区中心的声子，它们在与对应于图 6.5 的偏振光相互作用时要有适当的对称性。只有布里渊区中心的模才可产生晶体中的一级红外吸收(消灭一个光子，产生一个声子)。离开布里渊区中心的 $\boldsymbol{k}$ 值的晶体模在光学上是"安静"的。显然，完整的声子态密度 $g(\nu)$ **不能**用于晶体的一级光学实验。人们通常是用中子散射实验来研究晶态固体的 $g(\nu)$。

在非晶态固体中，由晶体中 $\boldsymbol{k}$ 守恒所强加的权重完全消失。这一点是平等的，即**全部**声子都可以参与和光的一级相互作用。关于声子-光子相互作用情况下非晶态/晶态光谱的比较实际上已经在第三章图 3.6 中作了介绍，但不是 As_2S_3，而是有密切关系的硫系物 As_2Se_3。该图表现的是喇曼散射谱而不是红外吸收谱。(在一级喇曼散射中，消灭一个入射光子，同时产生一个声子和一个散射光子。散射光相对于入射光的光子能量变化对应于相应声子的频率。)在图 3.6 顶部的线状光谱对应于晶态材料，而图 3.6 底部较宽的带对应于非晶态材料。类似的现象也发生在红外吸收中，代替晶态线状光谱(如图 6.5 中晶态 As_2S_3 的反射率所示)的是玻璃体的宽带。宽带是 $g(\nu)$的映像。**在非晶固体中，来自全部声子态密度的贡献都出现在一级红外光谱和喇曼光谱中。**

非金属非晶态固体的这一特征，即光学过程探测了**全部**固体振动模(不像在晶体中只有很少一点)，允许用光学实验来产生声子态密度 $g(\nu)$主要特征的概貌。对于非晶硅，这一点可由图 6.8 来

说明(Brodsky 和 Cardona, 1978). 上半部的两条曲线对应于非

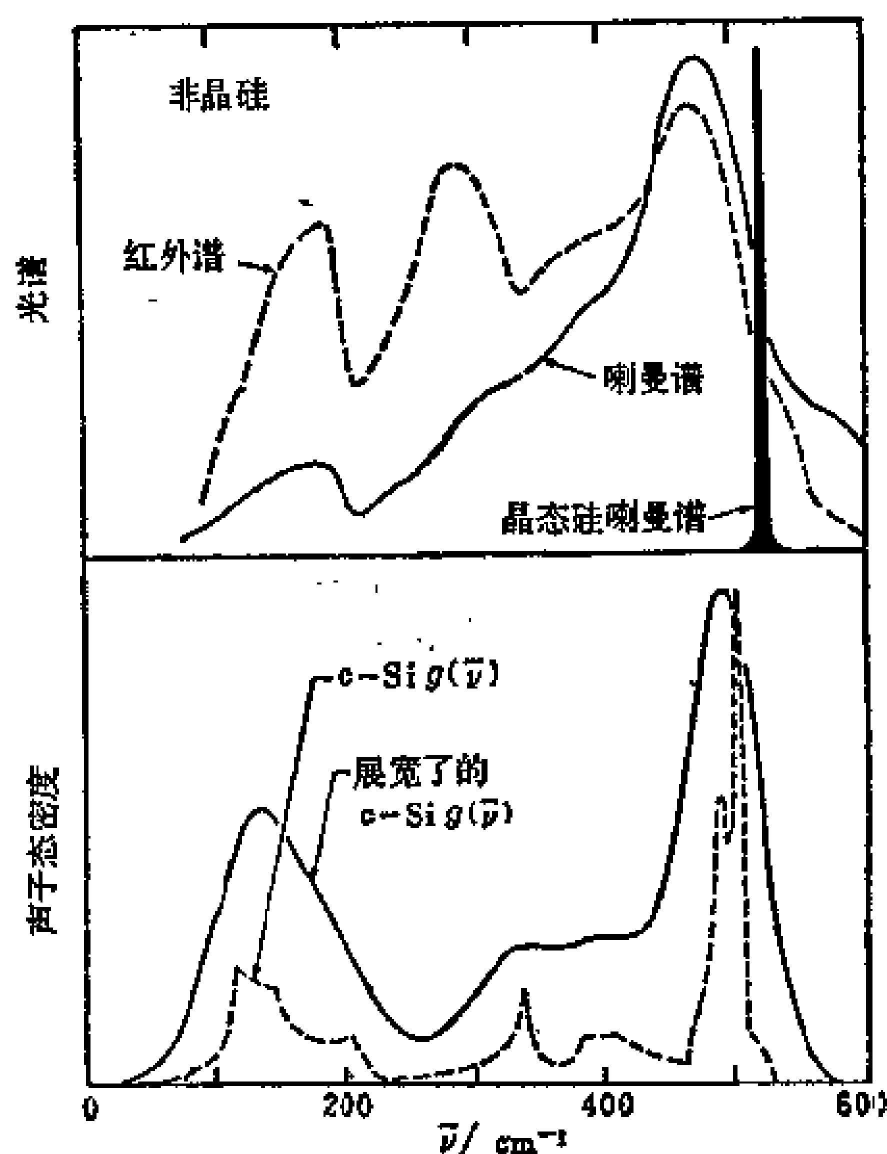


图 6.8 非晶硅在振动激发区间的基本光谱(Brodsky 和 Cardona, 1978). 上面部分显示了非晶硅的红外吸收谱和缩小了的喇曼散射谱，以及与对应的晶体光谱的比较. 下面部分表示晶态硅的声子态密度，以及显得粗略地类似于非晶形态光谱的展宽了的形式. 在非晶态固体中，所有声子都参与了一级光学过程.

晶硅中观察到的红外吸收和喇曼散射. 所覆盖的光谱区间 ($0 < \bar{\nu} < 550\text{cm}^{-1}$)对应于硅中基本晶格振动区域. (在讨论声子时，通常的方法是用等价的波数 $\bar{\nu} = \nu/c$ 来表示频率 ν 或能量 $h\nu$.) 为了进行比较，在图 6.8 的下半部画有晶态硅的声子态密度(虚线)，

旁边还有晶态硅 $g(\nu)$ 展宽了的形式(实线)。 非晶硅的喇曼光谱和红外光谱与晶态硅展宽了的 $g(\nu)$ 相比显现出总体上的相似性，这又反过来说明非晶硅和晶态硅的声子态密度没有多大差别。共同的短程序的重要性再次体现出来了。喇曼光谱与红外光谱之间的差别反映了矩阵元的影响，它使这两种实验强调了振动谱的不同部分。

在离开图 6.8 以前，注意到晶态硅的一级喇曼光谱和红外光谱相对贫乏是有益的，这些谱也已包含在该图的上面部分了。晶态硅的喇曼光谱只保留了一条单一的尖锐喇曼线，它对应于 $\boldsymbol{k}=0$ 的光学声子模，该模(如图 6.8 所示)是晶体中频率最高的声子。晶态硅的基本红外光谱甚至是毫无内容的，它是**完全空白**的(这是在最极端情况下的光谱行为)。红外光谱是空的，因为布里渊区中心唯一满足 $\boldsymbol{k}$ 守恒的光学模并不与红外光作用。现在人们仍然广泛地(然而是错误地)假设在晶态硅(以及晶态锗和金刚石)中缺少单声子光学吸收必定与它们是元素固体这一事实有关。红外光和简单的晶格基波直接相互作用要求声子具有一个振荡电矩，而由同种原子组成的非极性固体中离子电荷的缺少有时已导致了元素固体不可能显示出这种直接的光子-声子("余晖")相互作用的假设。这是**错误**的。一个元素固体中的振动模**可以**具有一级(线性地正比于原子位移的)电矩，其机制是位移诱导的电荷重新分布。晶态硅中布里渊区中心光学声子不能与红外光耦合的原因是金刚石结构的高度简单化，它所允许的对称性禁止出现非零电矩。对称性考虑表明，一个元素固体如果要有一个或多个能与红外光起作用的振动模，它必须满足一个最小复杂性条件——每一元胞至少必须有三个原子 (Zallen, 1968)。元素晶态半导体中显示了这种模的例子是链状结构的硫化物硒和碲(图 3.11)。然而，以图 6.8 中的非晶硅为例，**所有**的元素**非晶态**半导体中**全部**光学模都与红外光有作用。

我们以四角键半导体中电子激发的两个很有价值的晶态/非晶态对比来结束我们对光学性质的论述。图 6.9 显示了非晶硅和晶态硅介电常数的虚部，它们是由紫外反射率谱(Pierce 和 Spicer，1972)通过克喇末-克朗尼格分析推导出来的。正如我们前面的讨论所期待的，两种固体在光谱的同一总体区间内都显示出一个主

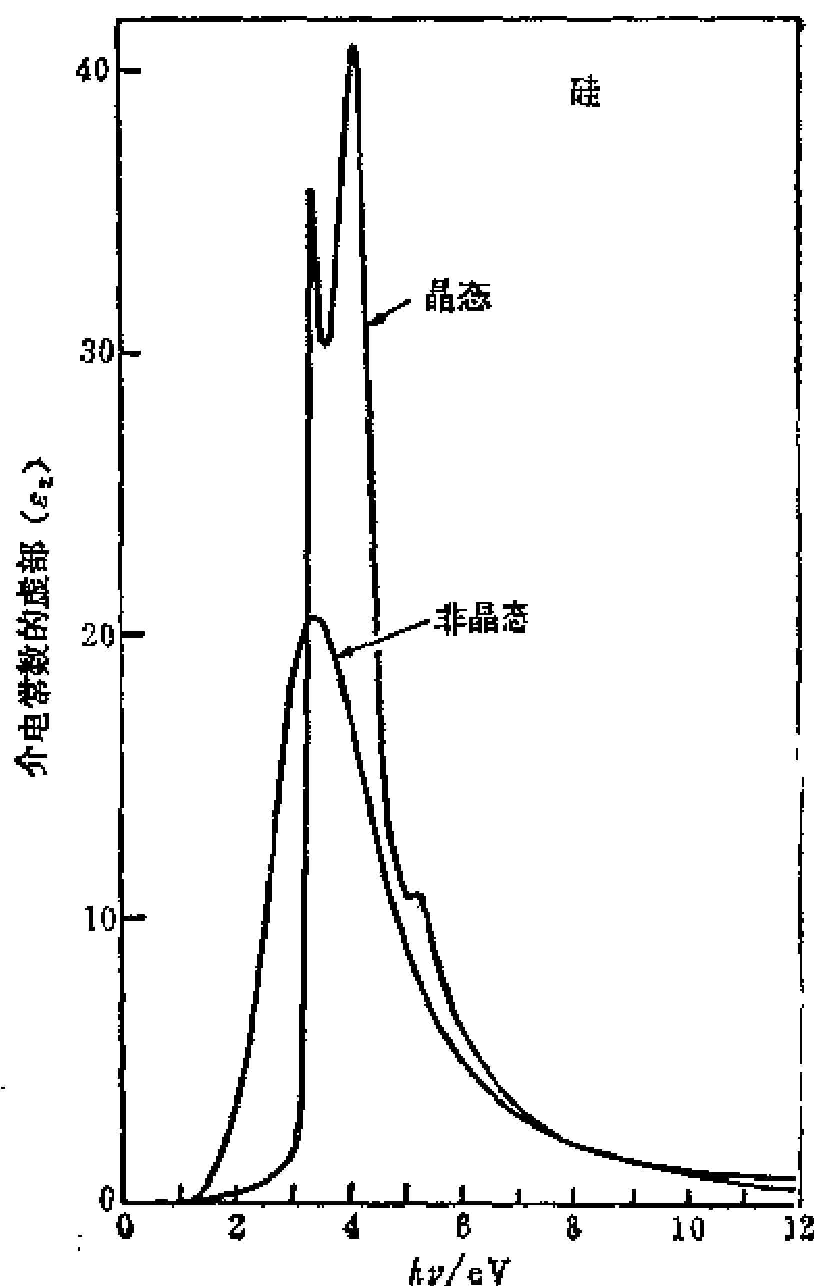


图6.9 晶态硅和非晶硅电子跃迁光谱的比较
(Pierce 和 Spicer，1972)

要的吸收带(成键带到反键带的跃迁)，其中晶态硅的带是充满结构的，而非晶硅的带是光滑的。恰巧这两种材料在其吸收带中吸

收强度分布在细节上的差别具有令人感兴趣的实际意义。

晶态硅和非晶硅两者都是重要的太阳能电池材料，其中晶态硅正被用于其昂贵价格不成为问题的应用中(例如空间探测)，而非晶硅(像在第一章中所提)对于动力源大面积电池是有希望的候选者。图 6.9 显示，在 1—3eV 区间晶态硅的光吸收大大低于非晶硅。(求和规则要求两种固体的积分吸收很相似，这一点由晶体在 3—5eV 区间有较高的吸收来满足。)1—3eV 区间正好是太阳光谱中包含能量最多的区间。在这一光谱区间的绝大部分，非晶硅的吸收系数比晶态硅的吸收系数大一个量级以上。由于这一差别，非晶硅的薄膜(厚度为 1μm 或更小)就可以用于太阳能电池，而在晶态硅的情况下要充分吸收太阳的光子需要足够厚的膜(50μm)。使用非晶硅时实际上只需要很少量的材料，这对大规模的应用是一个很突出的优点。

晶态硅和非晶硅的光学能带隙实际上彼此很相似，两者都接近于 1eV。在光子能量是 1—3eV 的区间，导致晶体光吸收如此微弱的原因是光谱学权重和能带结构特征的联合结果。在晶态硅的能带结构 $E(\boldsymbol{k})$ 中，靠近价带顶部的态与导带底部的态相比有不同的 $\boldsymbol{k}$。与此相像的一种情况已画在上一章的图 5.9(b)中。控制晶态固体的严格选择定则禁止不同 $\boldsymbol{k}$ 态之间的一级光诱导价带→导带电子跃迁。在这种情况下只有二级光子吸收——电子激发过程才是允许的，其中要包括同时产生或消灭一个晶体的声子，它的 $\boldsymbol{k}$ 补偿电子初态和终态之间 $\boldsymbol{k}$ 的差值(光子则不可能)。这样的二级过程比直接跃迁过程(具有相同 $\boldsymbol{k}$ 值态之间的"竖直"跃迁)弱几个数量级，它说明了晶态硅恰好在它的电子阈值 1eV 上面一点的区域内吸收很弱的原因。在 3eV 以上，直接跃迁变得有效而光吸收急骤上升(如图 6.9 所见)，但就所关心的太阳光谱而言这太迟了。非晶硅不受到有歧视性的选择定则带来的妨害，光子能量在其光学能带隙之上一开始就有强烈的光吸收。

关于在我们对非晶态固体光学性质的概述中已提到过的两种应用要注意的是，一个(SiO_2 基玻璃在光纤通信中的应用)依赖于在能带隙**下面**的红外窗口中的高度**透明性**，而另一个(非晶硅在太阳能电池中的应用)则依赖于在能带隙**以上**最接近的区间内高度的光**吸收**. 两者都反映了对应于非晶态固体中电子阈值的透明性的截断实际上很干脆这一事实.

我们最后的光学课题画在图 6.10 中. 这个图显示了一系列电子的 $\varepsilon_2(h\nu)$ 谱，这些谱是四角键半导体 GaAs 样品(最初是晶

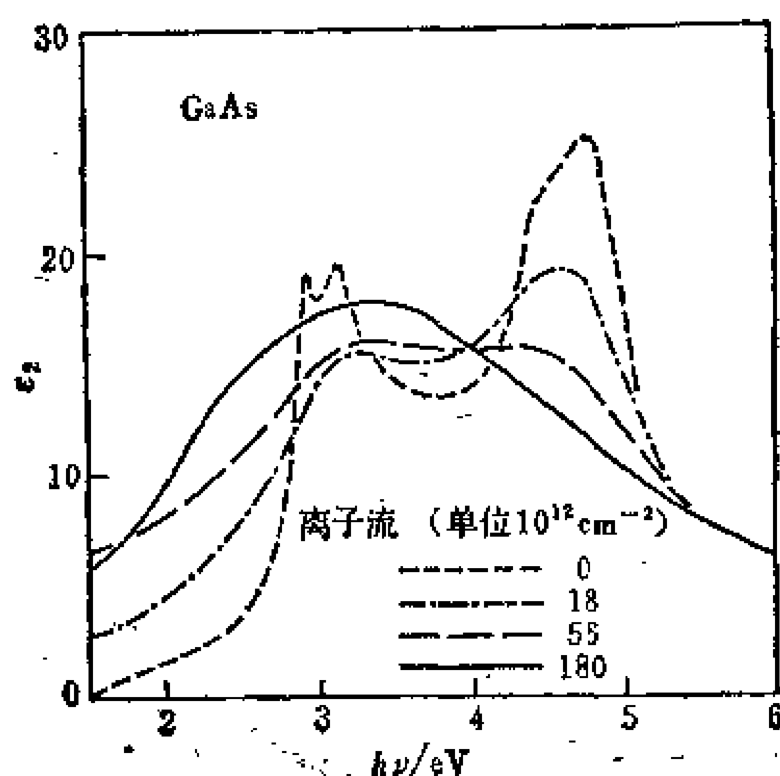


图 6.10 在离子轰击下 GaAs 的晶态→非晶态转变. 高能 As^+ 离子的注入将一个薄层(大约 0.1μm 厚)转变为非晶态固体，这可由 ε_2 谱得到美妙的证明，这些 ε_2 谱是对不同剂量的离子流暴露以后所作的反射率测量结果推导出来的 (Aspnes, Kelso, Olson, 和 Lynch, 1982).

态)被各种剂量的高能离子轰击后观测到的结果 (Aspnes 等, 1982). 我们在这里所看到的是类似于图 3.6 中所显示的 As_2Se_3 晶态/非晶态对比的简单例子，只是在图 6.10 中所表示的实验是在

GaAs 样品上按相反方向来进行的，样品的表面区域在离子轰击下向非晶态形式转变。当晶粒大小和晶态体积百分比减小时晶体的特征消失。图 6.10 表明的最高剂量的离子注入产生出一个非晶态 GaAs 的表面层，它与由蒸汽急冷制造的非晶 GaAs 膜没有什么区别。

§6.3 电 学 性 质

到目前为止，非金属玻璃(即非晶态的绝缘体和半导体)显然已经完全支配了我们对材料性质的讨论。这里有几个原因。现在对于非晶态半导体的了解要比对于非晶态金属的了解多得多，实际情况是，非晶态/晶态的对比揭示了两种共价键固体之间比两种金属固体之间有更令人感兴趣的差别。在金属的情形中，也许最明显的特征是晶体与玻璃体两者所显示的现象之间的**相似性**。毕竟，显现出铁磁性(例如 $Fe_{0.7}P_{0.2}C_{0.1}$) 或超导性(例如 $La_{0.8}Au_{0.2}$) 的金属玻璃雄辩地证明了在该固态材料中长程序是无关紧要的。虽然我们在这里不研究非晶态的铁磁性和超导电性，但我们希望通过金属玻璃来开始我们对于(正常)电导的讨论，以纠正前面提到的不平衡。

电导率 σ 或电阻率 $\rho = 1/\sigma$ 的温度依赖关系是固态导体或固态半导体最简单和信息最丰富的电学性质。图 6.11 显示了晶态和非晶态 $Pd_{0.8}Si_{0.2}$ 的 $\rho(T)$ 特征的对比 (Duwez, 1976)。虽然 Duwez 和他的同事们在他们首创的实验中所制备的第一个急冷薄带(即图 1.4)金属玻璃是接近于共晶成分(即图 1.5 中的急冷路径 a)的金-硅合金，但非晶态 $Au_{1-x}Si_x$ 仅在室温以下才是稳定的。由电学测量广泛讨论过的第一个金属玻璃是钯-硅系列中的材料，因为非晶态 $Pd_{1-x}Si_x$ 在成分接近 $x = 0.2$ 时，在一个很宽的温度区间上是稳定的。

按惯例，让我们从简短论述晶态情形开始。在晶态金属中，像图 5.9(a) 的例子一样，费米能落在一个能带内部。电子波函数是扩展态的布洛赫函数，而在部分填充的能带中这些平面波型的态产生了很大的电导率，它仅仅受到不可避免地存在着的偏离完整晶态周期性所产生的散射的限制。相对于晶态有序而言的“缺陷”包括杂质原子、表面，特别是原子偏离它们在具有平移周期性的晶格点阵中的平衡位置的振动位移，它们在电子受附加外场作用而

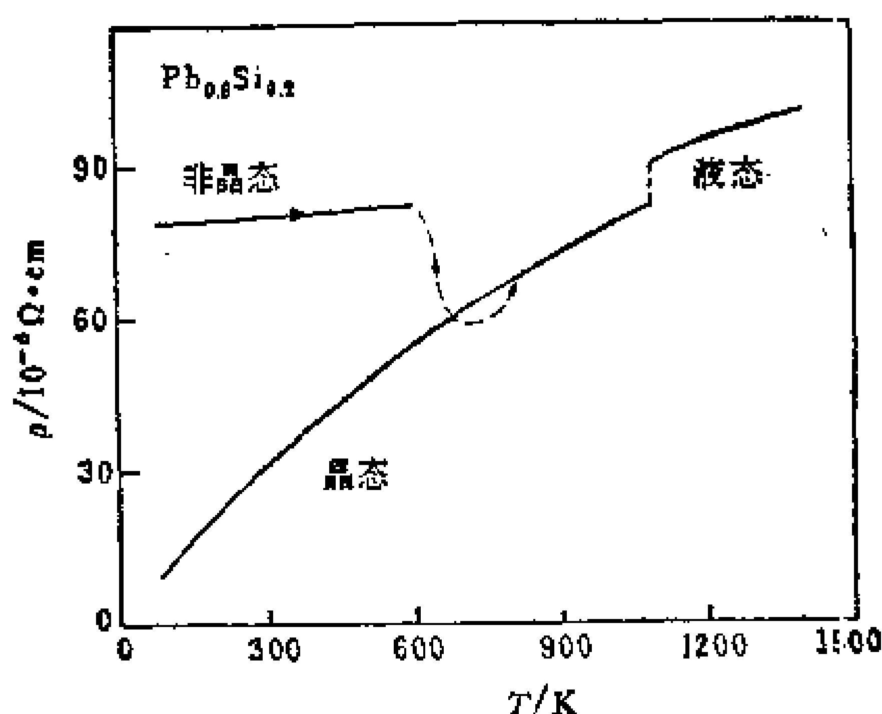


图 6.11 金属玻璃 $Pd_{0.8}Si_{0.2}$ 的电阻率可以一直观测到 600K（此时它要晶化）。这里反映非晶金属特征的电阻率与温度的关系和结晶形态的电阻率作了比较（Dwwez，1967）。

运动的过程中散射电子（在这种“近自由电子”图象中）。最末提到的“缺陷”，即声子，总是存在着的。同时它们说明了图 6.11 所表示的晶态材料的本征电阻率——温度关系 $\rho(T)$。能够散射电子的声子数目随温度上升而增多，因而电阻率也随温度升高而增大。在高温下，频率为 ν 的声子模的占有数近似地是 $kT/h\nu$，而 $\rho(T)$ 曲线对金属而言也近似是线性的。

非晶态金属的 $\rho(T)$ 是很不相同的。这可由图 6.11 中钯-硅

的数据来证明。 金属玻璃的电阻率比其相应的晶态材料要大得多。而且 $\rho(T)$ 近似是平的。当温度改变时非晶态金属的电阻率变化很小。金属玻璃的电学性质相对于其对应晶体的性质的这两个明显的差别，即**高得多的电阻率**和**低得多的温度敏感性**，可以用非晶态固体原子尺度结构上内在的拓扑无序（如像第二章中讨论的无规密堆积）来解释。在晶态和玻璃态两种金属中，电导是通过扩展态电子产生的，同时又受到无序诱导的散射过程所限制。但是因为在金属玻璃中已经有高度的**静态**无序，因热声子而产生的附加**动态**无序在电阻率上只有很小的影响，电阻率在内禀结构无序所产生的散射作用下已经很高了。 这就是为什么玻璃体的 $\rho(T)$ 既高又平的原因。

我们现在把注意力转向半导体和绝缘体，它们可以定义为温度为零时其电导率为零的材料。 参考图 5.14 中形象的电子态密度图，费米能 E_F 落在 E_C 和 E_V 之间，处在晶体的能带隙内或玻璃材料的迁移率隙内。对晶体，E_F 处于态所不允许的能量处；对玻璃材料，它处于定域态的范围内。在两种情况中，正如下面要讨论的，$\sigma(T\to0)=0$，因为将不存在电子的运动，除非提供了热能。我们对非金属非晶态固体电子输运的讨论将强调两个令人感兴趣的现象：**变程跳跃**（variable-range hopping，莫脱，969；莫脱和 Davis，1979）和**弥散输运**（despersive transport，Scher 和 Montroll，1975），它们是来自强无序的特殊结果。

图 6.12 用真实空间中能级图的形式形象地说明了非晶态半导体中的电子输运的机制。让我们先考虑能带输运机制。一个已被激发到导带迁移率边 E_c 之上标记为 C 的扩展态能级的电子以与金属中传导电子相似的方式对电导率有所贡献。它在激发态能带内的运动偶尔被散射所扰乱。由于在 E_c 下面存在着定域态，荷电载流子的运动也会由于如图 6.12 中所指出的捕获和释放被打断。散射和俘获严重地限制了电子的漂移迁移率 μ——每单位电

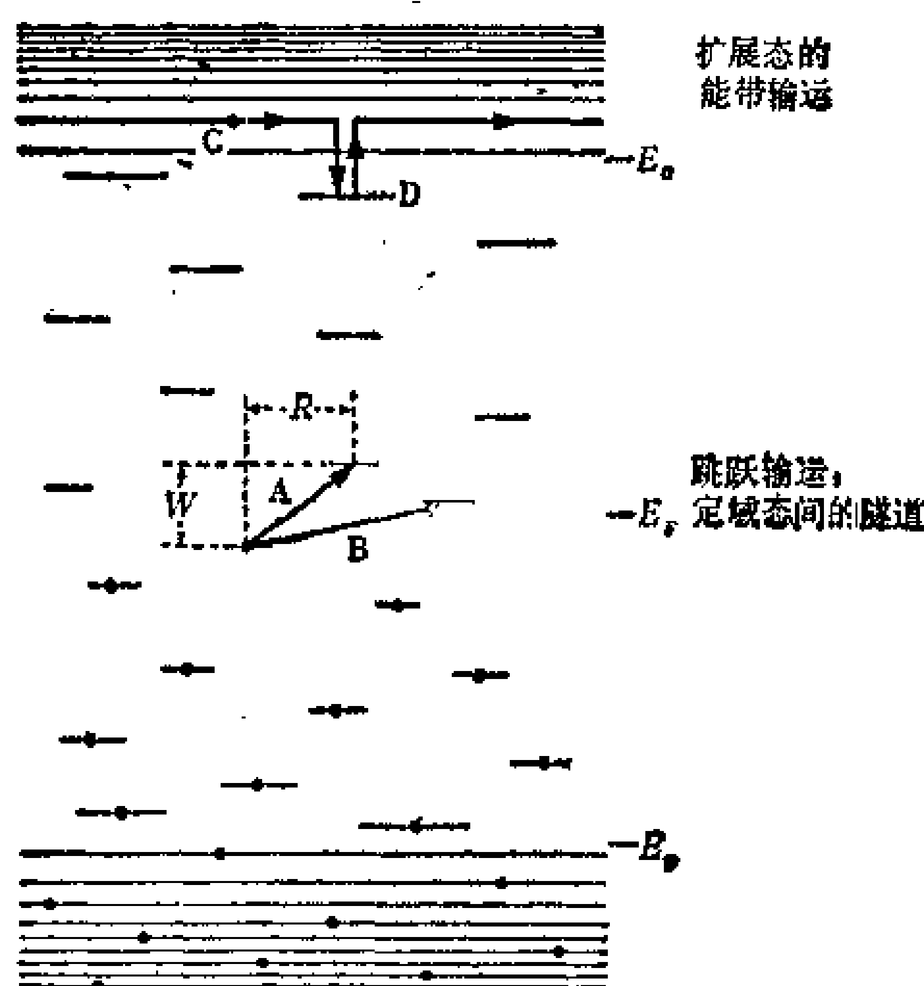


图 6.12 非晶态半导体中电子电导机制的能级示意图．竖直方向表示能量，水平方向表示距离．

场下电子获得的平均速度．然而在扩展态输运对非晶态半导体电导率的贡献中更具有支配性的限制(正像在晶态半导体中一样)是数量少且对温度敏感的载流子浓度 n．

为了便于讨论，假设只有一种符号的载流子控制着扩展态的输运，这时电导率由 $\sigma = ne\mu$ 给出，其中 n 是载流子浓度，e 是电子电荷，而 μ 是迁移率．对金属，n 很大，并且对温度不敏感．金属电导率相对和缓的温度依赖关系（如图 6.11 中的例子所示）是由随温度升高而逐渐减小的迁移率所控制的．对一个半导体，$n(T)$ 陡峭的变化控制了 $\sigma(T)$，当然它随温度升高而迅速地增加．$n(T)$ 的行为本身受指数函数 $\exp(-\Delta E/kT)$ 支配，其中激活能 $\Delta E = E_c - E_F$．在许多非晶态半导体中 E_F 接近于能隙中间，这

样 $\Delta E \approx E_g/2$，同时 $\sigma(T) \sim \exp(-E_g/2kT)$. 这种类似于在本征晶态半导体中所看到的行为在许多例如像 As_2Se_3 那样的半导体硫系玻璃中都已观察到了.

然而在非晶硅和非晶锗中，在温度低于室温的 $\sigma(T)$ 中观察到的是很不相同而又想象不到的行为. 想象不到的是在莫脱写在信封背面的最精采的计算(在下面给出的方程(6.3)到(6.6))之前，这种计算预示出对于在能隙中具有相对高的定域态密度的半导体，其电导率温度关系有这种稀奇的形式. 正如在下一节中要讨论的，四角键非晶态半导体(除非与氢形成合金)是以在迁移率隙内正好有这样高的态密度为其特征的. 所讨论的这一有趣行为已显示在图 6.13 中，两个样品是非晶硅，温度在 60K 和 300K 之间 (Hauser, 1973). 由描述这些数据所采用的坐标可以看出，所观察到的温度关系对应于 $\sigma(T) \sim \exp(-\text{const}/T^{1/4})$. 这一电学行为与所谓**变程跳跃**的输运机制有关(莫脱，1969；莫脱和 Davis, 1979).

术语**跳跃** (hopping) 是一个电子从一个定域态到另一定域态借助声子进行的量子力学隧道过程 (phonon-assisted quantum-mechanical tunneling) 的简称. 图 6.12 用 A 和 B 形象地指出了两个跃迁，这是两个可能的隧道过程，这种过程使费米能级以下满态中的一个电子跃迁到 E_F 之上两个附近的空态之一. 我们用 R 标记电子跳跃的距离，用 W 标记终态与初态间的能量差. 由于能量守恒，在跳跃过程中必然有声子被吸收(对于 $W > 0$，如图 6.12 中的 A 和 B) 或被发射(对于 $W < 0$). 因为对于这种对宏观直流电导率有贡献的隧道机制而言，能量升高的跳跃必然会发生，又因为周围必须存在声子以为这种跳跃提供能量，所以跳跃电导率在有限温度下是有限的，而在绝对零度时则消失.

有时也会观察到隧道输运发生在掺杂晶态半导体的杂质之间. 这一现象出现在一个狭窄的温度区间内，此时温度 T 低得足以消除能带电导而又允许隧道机制在电导率中显示出来. 因而在

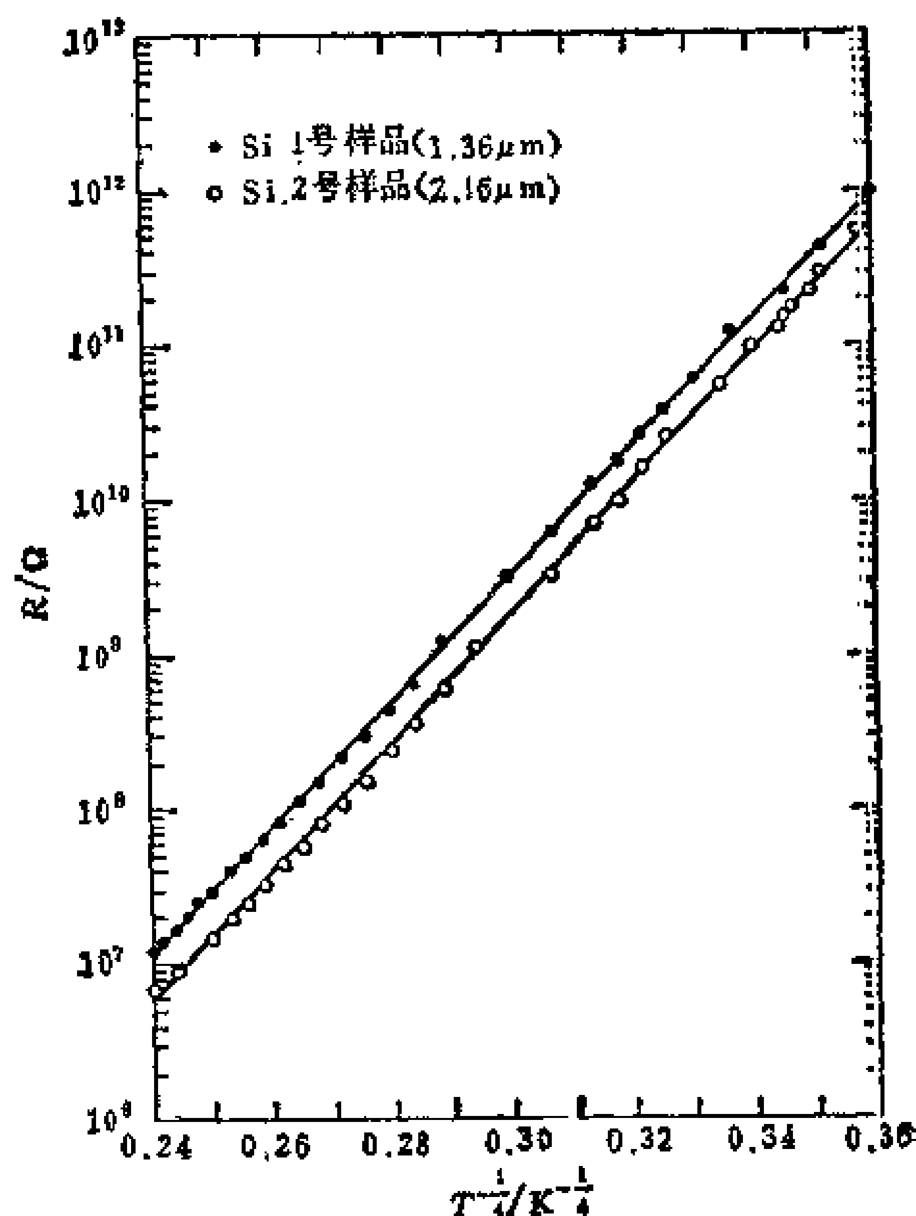


图6.13 非晶硅电阻的温度关系，证明了莫脱指出的函数形式，它对应于在费米能级处定域态之间的变程声子协助遂道过程(Hauser，1973).

Si:P 系统中，当掺杂浓度稍低于图 5.16 (它对应于 $T = 0$) 的绝缘体↔金属转变时，跳跃电导可在有限但很低的温度下在某些样品中见到，在这类样品中某些施主能级是空的，因为其中存在一些补偿的受主. 然而，像在图 6.13 中非晶硅的那些结果为这种电子输运机制提供了更为引人注目的表现形式. 人们发现跳跃在很宽的温度区间上支配着非晶硅的电导率，在直到室温的温度下它仍完全可以与扩展态输运相比.

对于“$T^{1/4}$ 定律”，莫脱直观的论证是从下述近似表达式出发的，此式给出在温度 T 下、距离为 R、能量为 W 的能量升高跳跃所发生的概率 p 对 R，W，T 的依赖关系：

$$p \sim \exp[-2\alpha R-(W/kT)]. \tag{6.3}$$

这一表达式是两个指数因子的乘积，第一个因子 $\exp(-2\alpha R)$ 实质上是在离开电子原来位置的距离为 R 处找到该电子的概率。这里 α 是描述电子波函数在大距离上指数衰减 $\psi(r)\sim\exp(-\alpha r)$ 的定域长度的倒数。第二因子 $\exp(-W/kT)$ 是因为电子在克服能量失配 W 时需要借助声子来满足能量守恒。在低温极限下(在这一讨论中已采用了此假设)，能量为 W 的声子数目由玻尔兹曼因子 $\exp(-W/kT)$ 给出。讨论中假设了定域电子态在能量上以及在空间中都是无规分布的，它具有由 $n(E_F)$ 给出的均匀分布，$n(E_F)$ 是能量接近于费米能处每单位能量中单位体积的态密度。因为若要使跳跃发生，初态必须被占据而终态必须是空的，费米-狄喇克统计(它还未包括在方程(6.3)的表达式中)便将这些隧道跃迁限制在一个包括 E_F、大约是 kT 宽的能量区间内。在这个狭窄的能量范围内 $n(E)$ 可以取为常数，定域长度 α^{-1} 也是这样。

莫脱关于方程(6.3)所强调的基本点是在跳跃距离 R 和失配能量 W 之间存在着此涨彼消的关系，它暗示支配着跳跃的特征必然随温度变化。我们设想在给定温度下具有例如对应于图 6.12 中 A 的组合(R，W)的跳跃比具有较大 R 但 W 较小的 B 跳跃对跳跃电导率作出了更加重要的贡献。如果我们降低温度，跳跃概率 p 对 A 和 B 两者都减小(由于方程(6.3)中的第二项)，但 p(A) 比 p(B) 下降得快得多，因为 A 有较大的能量失配。在某个较低的温度 p(B) 将超过 p(A)。不顾其较小的重叠因子 $\exp(-2\alpha R)$，现在较长的跳跃变得更有利了，因为在低温下它由较大的声子因子 $\exp(-W/kT)$ 得到更多的补偿。温度越低，克服给定能量 W 的势垒越困难，越是要求电子跳得更远以寻找较低的 W。

在遇到较小的W时，由于允许电子可在终态位置的更大选择对象中挑选而使跳跃概率增加，此时终态位置包含在一个更大的邻域中，即围绕最初位置半径为(增加了的)R的球中，这一现象可表示为关系式

$$(4\pi/3)R^3W(R)n(E_F) = 1. \tag{6.4}$$

由方程(6.4)中的定义显然可知，$W(R)$是这样一个能量，它使空间中定在半径为R的球内、在能量上定在零到$W(R)$区间内的状态数平均地等于1. $W(R)$正比于R^{-3}(在d维情况下是R^{-d})，对于路程为R的跳跃，它也是能量最小失配的合理测量. 用$W(R)$代替方程(6.3)中的W可得到形式为$-aR-(b/R^3)$的指数，令$aR+(b/R^3)$极小而使得p极大，便得到最可几的跳跃距离

$$R \approx [\alpha kTn(E_F)]^{-1/4}. \tag{6.5}$$

此式说明了跳跃路程随温度如何变化，因而叫"变程跳跃". 它是温度依赖关系在跳跃距离与能量失配之间的竞争中达成妥协的结果. 假设最可几跳跃支配了跳跃电导率，我们把方程(6.5)代入方程(6.3)便得到

$$\sigma \sim \exp(-A/T^{1/4}), \tag{6.6}$$

其中

$$A \approx [\alpha^3/kn(E_F)]^{1/4}.$$

在方程(6.5)和方程(6.6)里A的表达式两者当中我们都已省略了熟知的数量级为1的无量纲因子.

方程(6.5)就是莫脱描述$\sigma(T)$的著名公式. 在因子$T^{1/4}$中的幂1/4是作为表征问题的有效维数的倒数而出现的：存在三个空间维数加一个能量维数. 一个电子只能跳入在(x, y, z, E)四度空间中靠得很近的一个位置. [在d维空间中1/4要代之以$1/(d+1)$.] 莫脱的结果曾促使实验工作者审查他们的电学数据，通过如图6.13中对硅所表示的图形来显示变程跳跃行为. 对于四角键非晶态半导体，这类图的斜率是很典型地与量级为$\alpha^{-1} \approx 10$Å的定

域长度和 $n(E_F) \approx 10^{19}(\mathrm{cm^3eV})^{-1}$ 的能隙中定域态密度的数值相一致的。在 $T = 100\mathrm{K}$ 时，对于支配着跳跃的距离和能量，这些参数显示出[通过方程(6.4)和(6.5)] $R \approx 80\,\text{Å}$ 和 $W = 0.05\mathrm{eV}$ 的值。

关于这种在费米能级处的定域态之间借助于声子的隧道现象，理论的进一步改进重新获得方程(6.6)的函数形式。在更详细的处理中，方程(6.3)的跃迁概率由计入对于初态和末态的费米-狄喇克占有因子和空缺因子的跃迁速率所代替。显然也应当包括能量减小的跃迁（$W < 0$,对此情形不出现玻尔兹曼因子,因为要计入的是声子的产生,而不是声子的消灭）。电场的效果对沿场能降低方向的能量提升跳跃有利，此时要用 $W - eFR$ 代替 W，其中 F 是平行于 R 的电场分量。

Ambegaoker, Halperin 和 Langer (1971)已经给出了一个优美的分析，其中包含着有启发性的逾渗观点。逾渗结构以无规电阻网络的形式出现在他们的模型中。网络的每一个结点表示非晶态固体的一个定域电子态，而每一对结点用一条导线相连。其电导表示对应位置之间的隧道跃迁速率。不同导线的电导在几个数量级的大小上变化。假如我们设想将所有导线从网络中取出，然后我们从最高电导开始每次放一个将它们放回到网络中，电导值依次减小。最初在这儿或那儿存在着互相隔离的导线，以后某些导线连在一起形成较大的集团，而最终在某个临界电导值下出现了逾渗通路。这就是控制宏观电导率的微观电导值(隧道速率)。较大的电导不起作用，因为它们仅仅形成彼此隔离的集团而不可能跨越宏观样品。如果电导会使电流穿越样品，电流通路必定仍然是通过具有临界电导值的导线。较小的电导也会形成宏观通路,但其贡献较小,因为它们被较大电导的通路短路了。对于这种同样导致 $T^{1/4}$ 定律的有控制性的临界电导图象，很重要的一点是存在着跨越几个数量级的大范围电导值。网络中电导值的绝大多

数那时比临界电导或者大得多，或者小得多，这一点将增强逾渗的论证。

上面所描述的逾渗过程类似于一种键逾渗，但它不同于第四章中所讨论的任何情况。最接近而其信息已有了解的逾渗过程如下。考虑在空间无规分布的位置。相继地用键将这些位置成对连结起来，其顺序是从最靠近的一对位置开始，而后进行到较远的对，直到出现无限的通路为止。在这一逾渗阈值下，每一位置平均形成了 N_c 个键。我们已知道在二维情形下 N_c 大约是 4.4，三维情况下大约是 2.7，在更高的维数时它大约是 2.4 (Zallen, 1977)。请注意，这一随机几何问题虽然很类似于在前面的一段所说明的隧道问题，但并不严格相同。这是因为存在于跳跃情况中的能量变数允许某些长键在某些较短的键之前出现。这对 N_c 修改的程度还不了解。

我们最后的电学课题涉及非晶态半导体中随机输运的引人注目而又有一般性的一个方面。有争论的是在高无序固体上的瞬态光电导实验中观察到的高度"反常"行为。物理学中实验的观察结果在他们未能得到理解之前经常被称作"反常的"。一旦理论成功地说明和描绘了这一观察结果，它们就不再是"反常的"，而是被当作"显然的"来看待了。一篇关键性的论文可以触发这样一个"反常→显然"的转变，而在目前的情况中这一关键性的作用是由1975年 Scher 和 Montroll 的论文产生的。那个划时代的论文已经成为我们理解一种具有引人注目的特征的载流子运动(现在称为**弥散输运**)的基础，这种运动是在非晶态半导体中共同发生的，然而与我们关于晶体的经验毫不相干。

图 6.14(a)表示了在瞬态光电导实验(也被看作是飞行时间实验或漂移迁移率实验)中所用装置的高度理想化的概况。半导体样品处于某一大电场作用之下，该电场是由贴于样品相对表面的大块电极之间的电压产生的(该电极并不向样品注入载流子)。温

度足够低而能隙又足够大，以至可以忽略少数载荷子（charge carrier）的存在和电流的流动．通过一个半透明的电极使一个短的

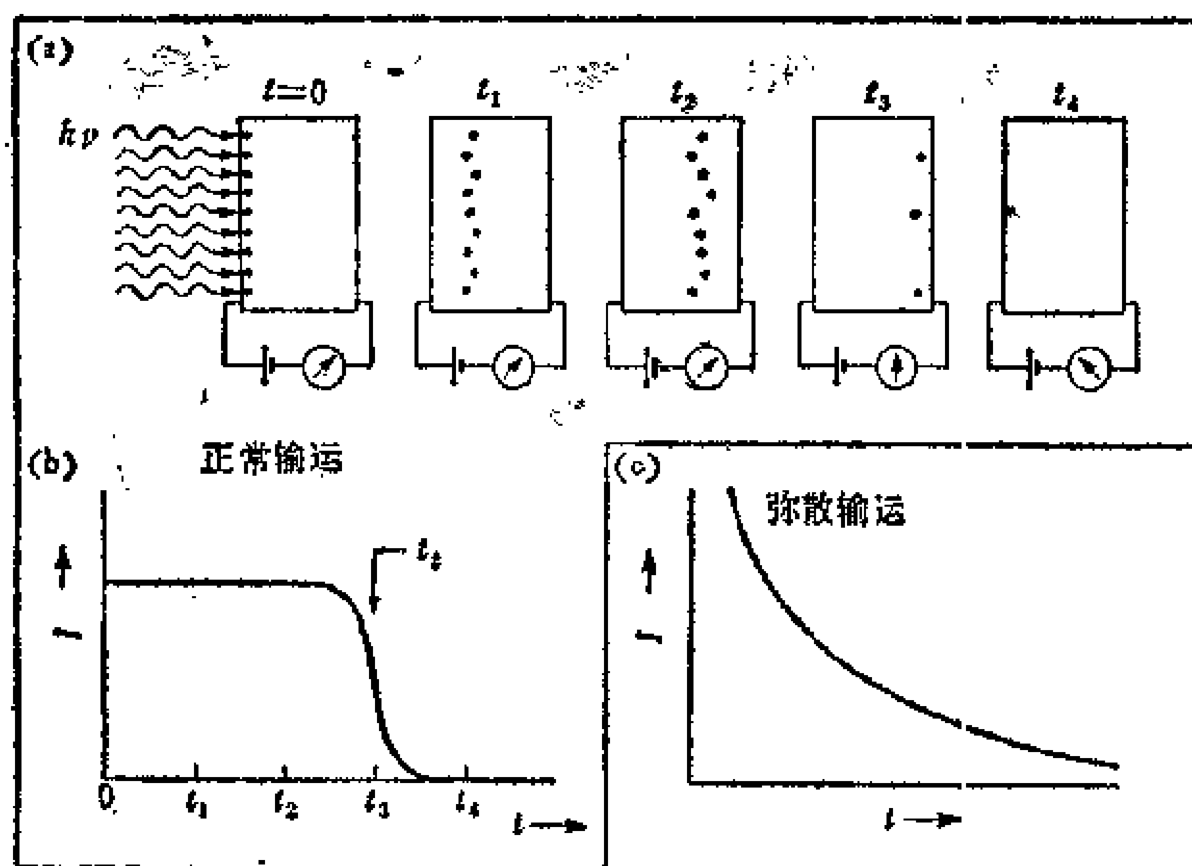


图 6.14　瞬态光电导或飞行时间实验．高度吸收光的短脉冲过程在紧靠一个电极处注入载流子，它们在电场作用下穿过样品漂移而被后电极收集．在由（a）说明的晶体内所看到的通常情形下，载流子在一个十分确定的浓包中运动，并产生一个由（b）描述的电流-时间轨迹，它有一个平顶和一个十分确定的截断．多数非晶态半导体显示了如在(c)中所描述的 $I(t)$ 轨迹，它与晶态的完全不同，它来自弥散输运现象．

光脉冲在样品上闪一下．选择光子的能量使得它超过能带隙，同时使得材料光吸收系数大得足以保证全部光线在很接近于所叙述的前表面的一个薄穿透深度内被吸收掉．因吸收光而产生的电子-空穴对被大电场迅速地拉散开．一种符号的载流子那时很快地被前电极收集，而相反符号的载流子（图 6.14 中用点表示）被拉开并在电场影响下穿过样品漂移到后电极上．这种情况类似于复印过程中的成像步骤所发生的那种情形（图 1.12(a)），只不过现在的

实验是在"小信号极限下"做的，此时非平衡的光注入载流子的小脉冲几乎不干扰电场，电场不变化。在其穿过样品运动时漂移电荷产生了可在外回路中观测到的电流。

图 6.14(a) 和 6.14(b) 中所描绘的情形指出了在晶态半导体中发生的现象，对于晶态半导体该实验本质上等价于典型的锗中空穴迁移率的 Haynes-Shockley 实验。一个很确定的电荷薄片以恒定速度穿过样品运动，产生一个常数电流、当载流子到达后电极时电流消失。这发生在确定的渡越时间 t_t，它对应于电荷波包中心到达的时间。因为在电场所导致的漂移上叠加了扩散运动，电荷波包在其运动期间围绕其平均位置逐渐扩展开来。因而瞬时电流的特征曲线 $I(t)$ 在接近 $t=t_t$ 时圆滑地下降到零，如图 6.14 (b)。

对许许多多的非晶态半导体所观测的结果具有图 6.14(c) 所指示的很不相同的行为。电流从可以观测的最早时间起就**连续地减小**，而且电流的流动延长**很长时间**。在 $I(t)$曲线上并不存在作为识别确定的渡越时间的明显标记。

这种行为可用下述事实来说明，即强无序固体中载流子的运动受到一系列微观事件所需时间 $\{t_i\}$ 的控制，而特征时间 t_i 的值跨越了包括好几个数量级的**巨大区间**。对于分布 $\{t_i\}$ 所包含的事件时间长短的巨大扩展，我们将会简短地讨论其合理的微观机制，但目前我们只简单地假设分布的宽度是很大的，因为**这个假设已足以**说明图 6.14(c) 以及在半导体玻璃中瞬态输运的其他"特殊"性质。图 6.15 (Scher 和 Montroll, 1975) 说明了这些特性发生的方式。

图 6.15 的曲线对应于在左边用光脉冲注入载流子后各不同时刻 t 表现出来的计算的电荷分布。图 6.15(a) 对应于如像图 6.14 (a) 和 6.14(b) 的正常输运。扩散给出了漂移电荷波包的高斯形状，其宽度按 $t^{1/2}$ 增加。如果我们用 $x(t)$ 标记在特殊时刻 t 漂

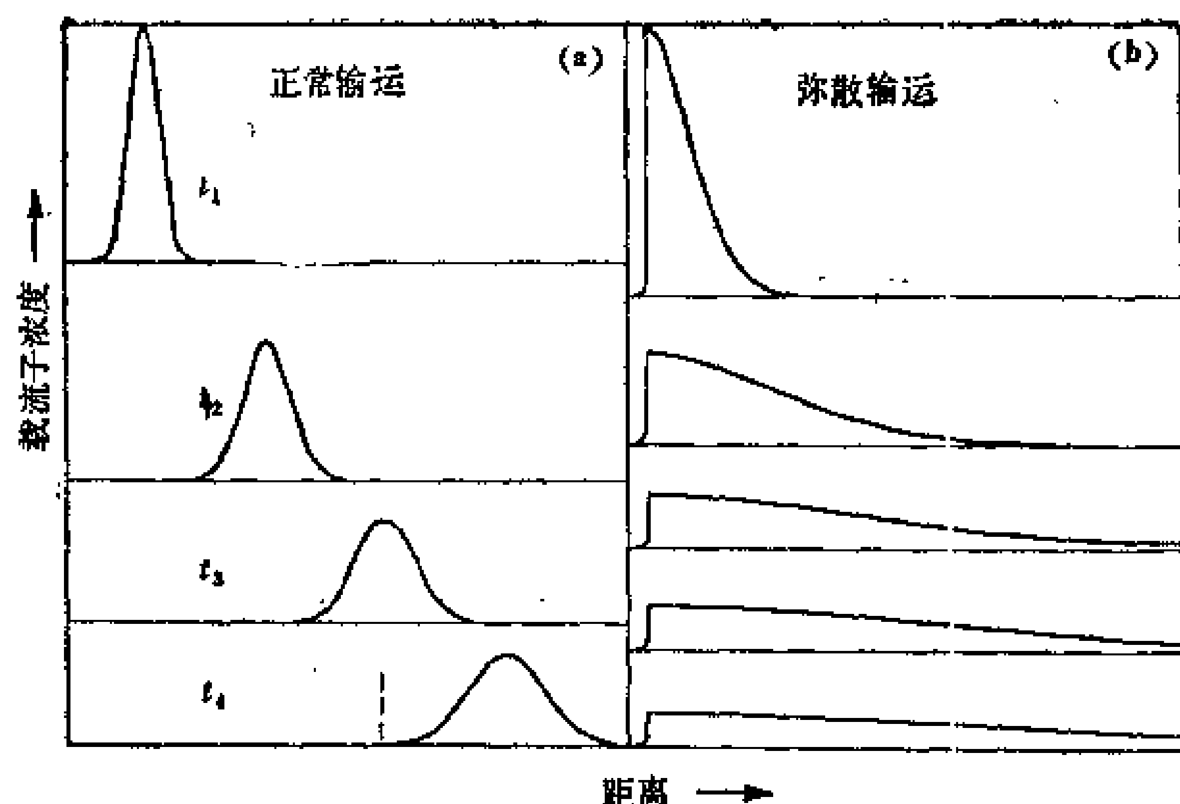


图 6.15 在正常输运和弥散输运中注入电荷脉冲的载流子密度轮廓随时间的演变 (Scher 和 Montroll, 1975). 在(a)中，用来标记脉冲形状顺序的时间粗略地对应于图 6.14(a)和(b)中所用的时间，假设后电极被认为是处在由虚线标出的地方. 图 6.14(c) 为 $I(t)$ 轨迹对应于上面(b)中表示的弥散输运的情形，其中电流的涨动是由于电荷分布向着后电极逐渐涂抹开来. 与(a)中描述的整齐队形形成鲜明的对照，散落者构成了(b)中所表示的散乱游行的最主要方面.

移——扩散波包的平均位置(重心)，又假设我们用 $\Delta x(t)$ 标记波包在该时刻的宽度(偏离平均位置的方均根值)，那么对正常输运

$$x(t) \sim t, \quad \Delta x(t) \sim t^{1/2}. \tag{6.7}$$

方程 (6.7) 中的线性 $x(t)$ 当然对应于衡定的漂移迁移率和图 6.14(b) 中在小于渡越时间时的恒定电流. 注意到 $\Delta x(t)/x(t)$ 是随时间减小的，因而对于较厚的样品在接近 t_t 时电流的截断相对来说变得较陡了. 如果 L 是样品厚度而 E 是所加电场，漂移迁移率 μ 可由所观测的渡越时间通过关系式 $\mu E = L/t_t$ 得出.

图 6.15(b)所描绘的情形对应于**弥散输运**，该术语现在已被广

泛地采纳来描述图 6.14(c) 的无序诱导的 $I(t)$ 行为．关于这个术语首先要提醒一句话，即它是相对于正常输运而言的(图 6.15(a) 和 6.14(b))．应当注意，正常输运不是不弥散的．弥散同样发生在正常输运中，此时扩散使漂移的薄片弥散到方程 (6.7) 的厚度 Δx．然而，它在这里的作用是微不足道的，而用使样品厚度 L 增大的办法同样可使 $\Delta x/x$ 很小．对比之下，在弥散输运中，弥散的影响有着压倒一切的重要性，而且它们不能用 L 的任何选择来回避掉．在载流子运动中弥散不但不是作用很小，在某种意义上说它自身就是全部的本质．我们将发现弥散输运的一个受害者是原已确定的漂移迁移率概念，它已不再适用了．

在 Scher-Montroll 的弥散输运理论中，代替(6.7)的关系式是

$$x(t) \sim t^{\eta}, \quad \Delta x(t) \sim t^{\eta}. \tag{6.8}$$

如下面所讨论的，这里的 η 是他们用于表征微观事件时间扩展分布 $\{t_i\}$ 的无量纲弥散参数．我们假设

$$0 < \eta < 1. \tag{6.9}$$

在方程 (6.8) 中，$x(t)$ 和 $\Delta x(t)$ 标记平均位置随时间的演变和图 6.15(b)中所表示的电荷分布的方均根扩展．对于这些分布，显然中心点的运动并不(像正常输运那样)反映峰的运动．事实上，峰**不动**，它始终紧靠前电极，而在此分布向后电极逐渐扩展开来时其幅度逐渐减小． 电流的流动 (它与中心点运动的关系是 $I \sim dx/dt$)来自电荷的连续**非对称扩展**．平均位置与宽度彼此成正比，正如方程(6.8)以及对图 6.15(b) 的审查所揭示的那样．弥散与漂移彼此是同一个意思．因为 $I \sim dx/dt$ 和 $x \sim t^{\eta}$，因而 $I \sim t^{\eta-1}$，又因为 $\eta < 1$，所以电流(还有表观漂移迁移率)随时间减小． 在一定数量电荷到达后电极 (这还未包含在方程(6.8)的关系式内的图像中)**以前**很久，电流从一开始就下降了．

Scher 和 Montroll 所求解的模型是一个不对称的连续时间无规行走．导致模拟电场影响的这种行走中的不对称性产生对正 x

方向步行比对负 x 方向的步行更加偏爱。尽管步行是发生在规则点阵上的，使每一步在长度上相等，但它们在**时间**上很不相同。瞬态的形貌是由事件时间分布函数 $\psi(t)$支配的。如果在 $t=0$ 时到达一个位置，那么 $\psi(t)dt$ 就是它在 t 到 $t+dt$ 的时间间隔内行走一步到一个邻近位置的概率。对于注入的载流子在定域态上步行而通过固体的情形，理论把微观事件时间系列的分布函数 $\{t_i\}$ 用规则点阵模型的函数 $\psi(t)$ 来代替，$\psi(t)$适用于规则点阵的每一个座，$\{t\}$对所有定域态也都是一样的。事件时间的分布函数有一个很长的拖尾，具有在长时间里缓慢(即代数型)下降的形式：

$$\psi(t) \sim 1/t^{1+\eta}, \tag{6.10}$$

参数 η 与关系式(6.8)和(6.9)的参数相同。实际上，在连续时间无规行走中分布(6.10)的假设产生了方程(6.8)和图 6.15(b) 的电荷密度轮廓。

对应于电流以 $1/t^{1-\eta}$ 形式下降的方程(6.8)的 $x(t)$还没有考虑在后电极上载流子的最终到达(和消失)的情况。当 Scher 和 Montroll 考虑到这一现象时，对脉冲诱发瞬态电流的整个行为得到下述的一般形式：

$$I(t) \sim t^{-(1-\eta)}, \quad 对 \quad t < t_t; \tag{6.11}$$

$$I(t) \sim t^{-(1+\eta)}, \quad 对 \quad t > t_t. \tag{6.12}$$

方程(6.11)描写在足够短的时间内的行为，以致 $x(t) \ll L$，此时后电极还未影响到图象，而光注入的载流子几乎全部仍保持在运动之中。方程(6.12)是时间足够长的渐近行为，以致 $x(t) \gg L$，该时只剩下很少量的载流子了。特征"渡越时间"是方程(6.11)的行为与方程(6.12)的行为之间的分界线，我们期待 $t_t \sim L^{1/\eta}$。

方程(6.11) 和 (6.12)暗示在电流对时间的双对数图上存在两个线性区域。$I(t)$的双对数图现在通常被用来分析在非晶态半导体的飞行时间实验中所观测的瞬态光电流，因为这种被预言的行为实际上在许多材料中都有发现。图 6.16 显示了在室温下的非

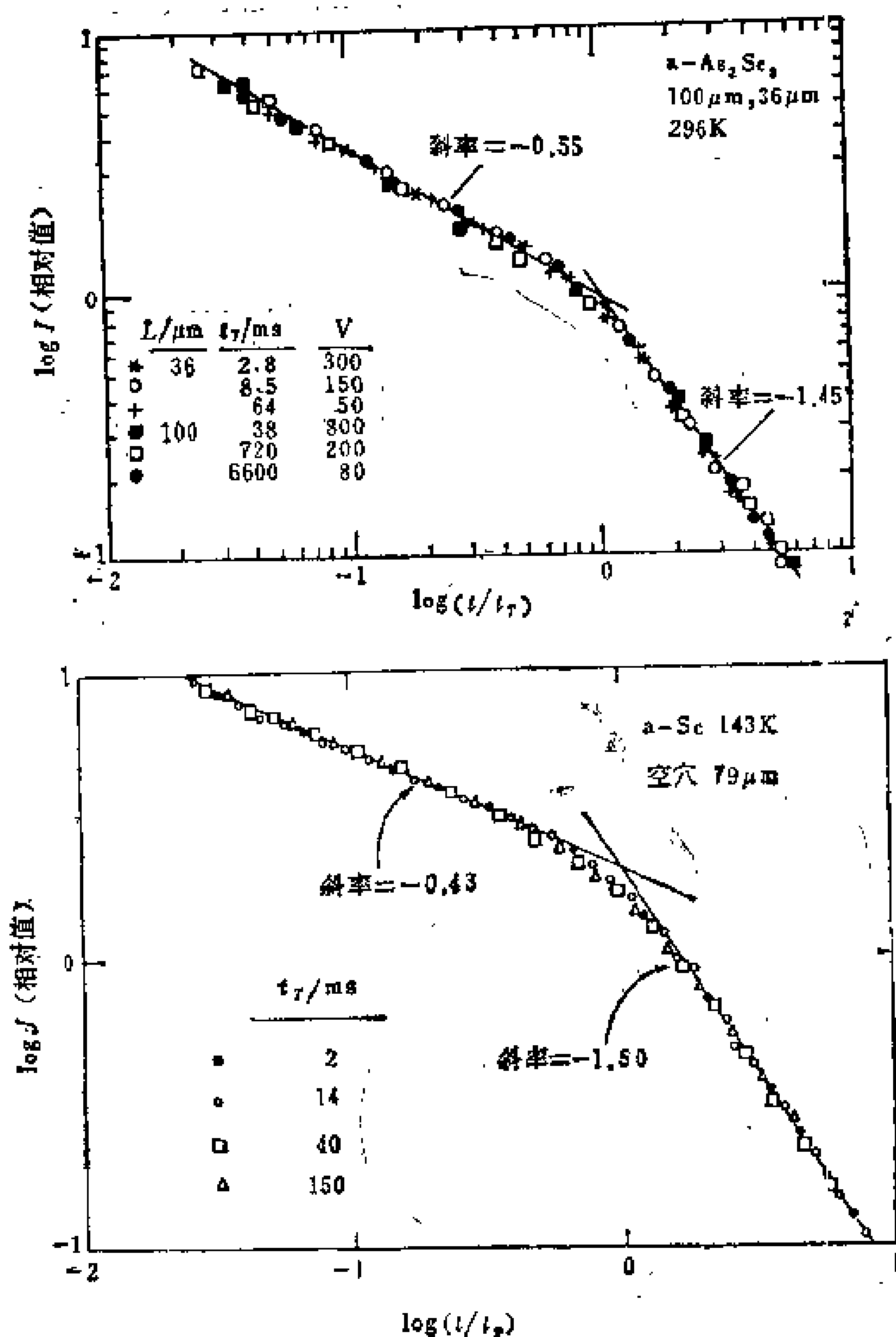


图 6.16 非晶态 As_2Se_3 和非晶态 Se 空穴输运瞬态光电导 I(t)的双对数图，它表现了标度行为和 Scher-Montroll 的两支曲线(Pfister 和 Scher, 1978).

晶态 As_2Se_3 上和在低温下的非晶态硒上得到的数据(Pfister 和 Scher, 1978)。两个线性区间清晰可见,在每一个区间电流都表现为幂定律的时间衰减。而且两个线性部分的斜率之和等于-2,这正好是方程(6.11)和(6.12)中表示的幂定律的指数所预期的。图 6.16 中所观测的行为提供了一个特征时间的经验定义;t_t 可取作是由外插线性区间而得的交点给出的时间。因此这种分析产生了一个如图 6.14(c) 的曲线 $I(t)$ 的线性显示中所看不到的时间"标记"。

图 6.16 的结果显示出了引人注目的**标度**特征,这一点也可从 Scher-Montroll 的理论得出。表示 As_2Se_3 玻璃的空穴输运的数据实际上包含了六个不同的实验过程,测量是在两个不同厚度的样品上进行的,在每个样品上又加了三个不同的电场。对所得的六条曲线,I 和 t 已经用曲线在其拐点处($t=t_t$,它每次都不相同,在六个实验中其变化有三个数量级)的值标准化了。这样的标准化使**全部数据叠合到一条简单的曲线上**。这种特征也适用于图 6.16 中所表示的硒的数据,它们对应于四组在不同电场中记录到的结果。这种标度行为来源于图 6.15(b) 的弥散输运电荷分布曲线所具有的标度性质:所有这些曲线可通过简单地对坐标轴重新刻度的方法来彼此重正化。由方程(6.8),在 t_1 时刻的电荷密度形状可以变换到 t_2 时刻的形状,方法是将其空间尺度扩大到 $(t_2/t_1)^\alpha$ 倍,同时将其幅度按同一个因子减小。

两条 Scher 和 Montroll 曲线[如图 6.16,方程(6.11)和方程(6.12)]可以按下述方法来观察。在由第一支[方程(6.11)]所跨越的区间,电流稳定地下降,因为电子(或者如图 6.16 例中的空穴)在它们通过非晶态固体的过程中其速度要**缓慢地下降**。速度缓慢下降是因为由方程(6.10)的分布函数 $\psi(t)$ 所表示的微观事件时间的巨大扩展。这种扩展型分布的物理机制将在下面讨论,它允许缓慢的过程变得有长时间的影响。要注意的是连续减小的漂移速

度意味着**完全确定的漂移迁移率的传统概念失去了在它建立时的正确性**. 如果我们将 t_t(由双对数图转折处定义)代入关系式 $\mu E = L/t_t$, 将得到一个与厚度有关的迁移率 $\mu(L)$, 它随时间 L 的增加而减小. 在这种含义上, 迁移率已不能用作确定固体内禀特征的术语.

Scher 和 Montroll 曲线的第二支[方程(6.12)]适用于时间足够长的情形, 此时相当数量的电子正在后电极上离开样品. 现在存在**两个**平行的过程, 它们都引起电流随时间的衰减. 除了载流子速度的稳定减小(在第一支中所进行的过程)之外, 它们的**数目**也随时间减少,因此其 $I(t)$的幂定律下降比第一支更快. 请注意, 甚至在经过这样长的时间, 当许多载流子已经成功地完全穿过样品并到达后电极以后, 剩余载流子的相当一部分**仍然**在前电极附近而未迁移(再请看图 6.15(b)).

为什么电子会逐渐疲劳而且其速度会慢下来? 亦即使标志非晶态固体中弥散输运特征的微观事件时间有极大扩展的物理起因是什么? 有两种不同的机制都提供了看来是合理的选择. 如果输运是发生在许多定域态内从一个位置到另一位置的隧道过程(像变程跳跃的情形),那么事件时间的宽广分布显然来自跃迁概率对位置间距离的指数依赖关系. 各位置的能量不可避免的扩展也对时间分布的加宽有所贡献. 另一种主要的选择是被俘获时间所阻断的扩展态输运, 例如图 6.12 中的D所指出的过程. 事件时间的分布现在反映了从陷落入的定域态中释放出来的时间分布. 这些时间跨越了很宽的区间, 因为释放速率随定域态能量相对于迁移率边的深度指数地衰减.

上面提到的两种机制就是**跳跃**和**多次俘获**, 两者都可以产生弥散输运,且两者都包含了定域态之间的步进运动,但定域态是以完全不同的方式参加进来的. 在跳跃中, 这些定域态使输运**有可能**发生, 因为输运的每一步都是由从一个定域位置到另一定域位

置的直接量子力学隧道来实现的．在多次俘获中，定域态妨碍输运．每一步现在对应于一连串包括从一个位置的释放，继而是扩展态输运和第二个位置俘获的过程．在能带型运动中所渡过的时间大大小于在俘获位置不动时所渡过的时间．

尽管它们有很不相同的微观特征，仅仅在弥散输运的基础上却很难区分跳跃和多次俘获．人们已证明了，对在某些分子掺杂的有机高聚合物中所观察到的弥散输运，跳跃是可信的(Mort 等，1976)． 在这些有机玻璃中有关定域态之间的空间间隔可以从化学上控制，这提供了跳跃机制的独立检验．人们相信多次俘获对于硫系玻璃中所看到的弥散输运是重要的．

§6.4 天然缺陷和有用杂质

在第二章中对非晶硅和锗所讨论的极有用的四配位连续无规网络自然是真实固体结构的理想化模型．这一点虽然对所有玻璃态材料都只在一定程度上是正确的，但在例如非晶硅和非晶锗等材料的情况中特别值得注意，它们不可能形成大块玻璃形式，而其典型的制备方法是从汽相以非常快的速度急冷形成薄膜．让我们集中注意非晶硅． 我们知道非晶硅中包含许多空洞(在一个位置上它大约是几个原子的大小)，对这种材料有时夸张一点用"瑞士奶酪模型"来描述． 对于微观空洞的证明来自小角度 X 射线实验和电子散射实验，同时也来自下面要讨论的电学行为和电子自旋共振行为． 靠近这样一个空洞的硅原子有一个伸入空洞空间的 sp^3 电子轨道，它与任何其他硅原子没有按共价方式成键．单电子占有这样一个共价不饱和的准备成键的轨道称为一个悬空键．在空洞内侧(内表面)的两个靠近的悬空键可能反应而形成很不规整的双占有共价键，其方式类似于发生在晶态硅自由表面的"重构"过程．没有重构而保留了未配对电子的悬空键在非晶硅中将产生

电子自旋共振信号．ESR 的测量指出大约是每 10^3 个硅原子有一个自旋．

与空洞有关的悬空键和畸变了的重构键对非晶硅而言是内禀的**天然缺陷**．与外来原子无关、而由对理想网络($z=4$)的不可避免的偏离所构成的这些天然缺陷深刻地影响着非晶硅的电子学性质．悬空键和弱重构键两者都在这种非晶态半导体的能隙内产生出电子态．一个悬空键在能隙中产生一个态，这可以从图 6.2 看出，因为我们可以认为它等价于预备成键的孤立原子的一个 sp^3 杂化态．重构键可以被看作是具有反常大的 Si—Si 距离为"长键"．大的键长暗示小的成键-反键劈裂，再从图 6.2 知我们将得到能隙中的态．所以，由于具有内在的天然缺陷，非晶硅在迁移能隙区域内，即在图 5.14(b) 的迁移率边 E_v 和 E_c 之间有很大的态密度 $n(E)$．粗略地说，悬空键对 $n(E)$ 贡献了能隙中间的隆起部分，而弱重构键贡献了接近 E_v 和 E_c 的尾巴．

在非晶硅中的能带隙内有很大态密度使这种非晶态半导体在电子结构上是很脏的：它的电阻率很低，费米能被"钉扎"住了(对添加的掺杂不敏感)，因为 $n(E_F)$ 很大，同时通过图 6.13 的变程隧道电导率行为显示了在能量接近 E_F 处存在大量的定域态．这样一来，由于天然结构缺陷的巨大浓度，**化学纯的非晶硅在电子结构上是混乱的**．结果，虽然结晶态的半导体硅在技术上也许是当前最重要的材料，然而对应的非晶态硅材料本身从技术的观点来看似乎没有前途．一个有讽刺意义的发现已经改变了这一事态：在这种元素玻璃体中加入浓度异常大的化学杂质(氢)有把电子结构中令人讨厌的能带隙态清除出样品的效果．掺氢的非晶硅通常写作 a-Si:H (虽然实际上更适当的写法是 $Si_{1-x}H_x$，其中 x 典型地是 0.1—0.2)，它就是在第一章中所提到的作为对太阳能电池和光子接收器应用中在技术上有吸引力的硅基非晶态半导体材料．

掺氢非晶硅通常是用熟知的辉光放电分解和等离子体沉积技

术制备的。硅烷(SiH_4)分子在真空室内的低压下受到交变电场中的电子轰击被拆开。碎片在热衬底的表面上反应,沉积成 a-Si:H 膜。该过程与早先在图 4.12 中概述的由 $Si(OH)_4$ 形成 a-SiO_2 有某种类似,但在那种凝胶化作用的情况中分子的离解和继而发生的凝聚反应是发生在溶液中的,而在目前情况下分子的离解发生在气相中,同时继而进行的凝聚反应发生在固体表面。而且这一点实际上很关键,在目前的场合**氢的排除是很不完全的**。大量的氢的化学掺合(典型的范围是 3—20 原子百分数)对在 a-Si:H 的电学性质产生巨大而又有利的影响是重要的。

氢在 $Si_{1-x}H_x$ 中的有利作用要归因于 Si—H 共价键的强度。氢消除了在非晶硅中产生的悬空键(氢键合到上面),移走了与这些天然缺陷有关的能隙态。这可由悬空键 ESR 信号的消失得以证明。此外,氢显然打开了与空洞联系着的弱重构键而很好地键合到这些硅原子上,以两个 Si—H 键代替每一个这样的长 Si—Si 键。因为 Si—H 键很强,其成键-反键劈裂比 Si—Si 键大,所以 Si—H 键所产生的态位于非晶硅"基质"的能隙**之外**的能量处。所有这些效应会清除掉大多数能隙中的电子态,而非晶硅的天然网络缺陷一般要引进这种能隙态。掺氢非晶硅在**化学**上是**不纯的**(实际上在非晶 $Si_{1-x}H_x$ 中存在如此多的 H,以致这种材料可以看作是一种硅氢玻璃合金),但同非晶硅相比它在**电子结构**上是**清洁的**。

除了消除由对理想四配位连续无规网络的结构偏离而引起的能带隙态以外,还存在来自 a-Si:H 中键合氢的其他方面的有利作用。在第二章中描述非晶硅 $Z=4$ 配位的 Polk 模型中,短程序最初的破坏来自包含在无缺陷无规网络建造过程中产生的应力,它存在于键角围绕四面体值的分布之中。在 a-Si:H 中,氢进入网络结构并使它改变。$Si_{1-x}H_x$ 中的共价配位数不再是 4 而应代之以 $z=4-3x$。[这里 z 是平均配位数,一个给定原子仍然有或者 $z(Si)=4$,或者 $z(H)=1$。]随着配位数的这一减少,在

$Si_{1-x}H_x$ 中的共价网络比纯非晶硅中的网络具有较小的过量应力(Phillips,1981)。结果在 a-Si:H 中的键角应变小于非晶硅中的键角应变。(这一降低应力或增加自由度的解释实质上与 a-SiO_2 中 O—Si—O 键角几乎消失的理由是相同的。)因为在非晶硅中 $n(E)$ 进入赝能隙区的拖尾至少部分地要归结为在无规网络结构中 Si—Si—Si 键角的分布，在 a-Si:H 中这一分布变窄便减小了拖尾的大小，而这又提供了另一个因氢的掺入使固体在能隙中的态得以清除的机制。

$x \approx 0.1$ 的 $Si_{1-x}H_x$ 显示出它在电子结构上比非晶硅优越，它有高的电阻率，呈现了干净的光电导和发光行为。由于其能隙区间相对来说没有电子态，其电导率的温度关系不再显示在非晶硅中(图 6.13)所看到的变程跳跃行为，而是服从标准的 $\exp(-E/kT)$ 半导体行为，其中 E 大约是光能隙 E_0 的一半。(与非晶硅中的 1.3 eV 相比，对典型的 Si—H 玻璃 E_0 大约是 1.5—1.9eV。)其输运由扩展态支配而不再像非晶硅中由定域态控制(即由例如图 6.12 中的过程 C，而不是例如 A 过程和 B 过程)。

最重要的事情是 a-Si:H 的半导体性质可以用掺杂的方法来控制，或者成为 n 型材料(电子导电，即 E_c 以上的扩展态导电)，或者成为 P 型材料(空穴导电，即 E_v 以下的扩展态导电)。其方法是在化学上或者掺入 V 族施主(例如磷)，或者掺入 III 族受主(例如硼)，与晶体硅中的方式非常相同。这可在薄膜的等离子体淀积过程中往 SiH_4 里掺入少量的 PH_3 或 B_2H_6 等气体来完成 (Spear 和 Lecomber, 1975)。尽管此掺杂过程远远不如磷掺杂晶态硅的精致样品那样可精确地加以控制像在图 5.16 中表示的，但它完全可以进行。这一事实(使得制备 p-n 结成为可能)是极引人注目的，它对于这种非晶态半导体的电子学应用是绝对重要的。使它成为可能的原因是，在 a-Si:H 中由掺入的杂质所插进来的能带隙态不必像在非晶硅中那样，要和对基质固体来说是天然存在的、具有压

倒优势密度的能隙态相竞争。因此这些杂质态可以上下推动费米能级，特别是可以移动它去靠近 E_c 或 E_v，使 a-Si:H 成为一个 n 型或 p 型**外在半导体**。

a-Si:H 可以通过例如加入磷的掺杂而变成 n 型这一事实表明，适当比例的磷原子已进入共价网络而具有四重配位（实际上对硅是代位式的），代替了它们按照 $8-n$ 规则更宁愿采取的三重配位。显然此事的发生是由于制备非晶硅所要求的蒸汽激剧快速急冷技术。它与半导体硫系玻璃的行为形成鲜明的对照，后者的电学性质一般对化学性质的变化（甚至到百分之几）相当不灵敏。在用熔体和缓地淬火而相对缓慢地形成这些玻璃体的过程中，正确的键排列（为满足 $z=8-n$ 所需要的安排）本身有足够的时间来建立。然而，正如我们现在要讨论的，天然缺陷在硫系物的性质中也起了一定作用。

发生在硫系玻璃的配位结构中的天然缺陷已经在前面 § 3.5 节中提到过了（为了简化而用非晶态硒作为例子）。链状结构的 Se_N 分子形成硒玻璃，因此可以期待天然缺陷是在链末端的悬空键，链末端就是使链中断的单配位硒原子。这样的缺陷在电学上是中性的，并可用 $Se^0(z=1)$ 来标记，其中上标标记净电荷，而共价配位数在括号内给出。[在这种记号下，这种高分子玻璃连续无规网络的一个正常原子记作 $Se^0(z=2)$。]在图 3.8 中，我们形象地说明了一对称为**价变化对**（valence alternation pair）的荷电缺陷（Kastner, Adler 和 Fritzsche, 1976）。它们由一个带正电荷的三配位硒 $Se^+(z=3)$ 和一个带负电荷的单配位 $Se^-(z=1)$ 所组成。这样一对缺陷可以通过一个电子从某个硒的悬空键到另一个硒的悬空键的转移来形成：



$$2Se^0(z=1)+U_{eff}\rightarrow Se^+(z=3)+Se^-(z=1). \quad (6.13)$$

用方程(6.13)表示的化学反应对应于图 3.8 中图(c)和(d)之间所发生的步骤，$Se^+(z=3)$ 和 $Se^-(z=1)$ 分别表示在图(e)和(f)

中. [在图 3.8 中，s 电子是被算在孤对电子中的，因此在每个 $Se^0(z=2)$上表现出 4 个电子，$Se^+(z=3)$上有两个，而 $Se^-(z=1)$上有 6 个.] 像 § 3.5 节所讨论的那样，$z=3$ 和 $z=1$ 分别是 Se^+ 和 Se^- 的自然($8-n$ 规则)共价配位数.

在方程(6.13)的电荷转移键转换反应中，把一对链末端转变为一个价变化对所需要的能量被写作有效相关能 U_{eff}. 这与图 5.12(c) 中在一给定位置电子轨道双占据时电子-电子的库仑能 U 是类似的. 在目前情况下，存在一个 e^2/r_{12} 的势能损耗，它是为了使一个电子(最初只在另一个链末端原子的非键轨道上)加入到某个链末端原子的孤对配对中去所需付出的代价，该末端原子接收了这个电子而变成 Se^-. 然而也存在着能量的**盈余**，它的出现是由于在提供出电子而变成 Se^+ 的 Se 周围发生键转换的结果，Se^+ 渴望形成三个键. 键的转换(实际上是键的形成)把两个非键电子转变为成键电子，这样实际上降低了他们的能量. 所以净能量损耗 U_{eff} 为**负值**是可能的.

人们相信，例如 As_2Se_3 或 Se—As—Ge 等多组分硫系玻璃也属这种情形. 如果是这样，通过方程(6.13)，悬空键相对于形成荷电缺陷的价变化对而言是不稳定的，这种荷电缺陷具有全部都配成对的电子(在成键和非键轨道上). 那时这些缺陷应该是相对于理想配位共价连续无规网络在能量上最低的那些缺陷(请再次注意，图 3.8 中的图(d)包含了与图(b)的"理想网络"数目相同的键). 因为它们有较低的生成能，在 T_g 下的热力学平衡态中，应该有很大浓度的这种缺陷存在，而且这些缺陷在熔态急冷形成玻璃的过程中会冻结下来.

在非晶硅的情况中我们已经看到氢的化学添加具有使自由端变得稳定的效果，其方式是将悬空键末端上最初未配对的电子在强共价键中配对. 上面的讨论使人想到，在硫系玻璃中类似的效应会**自发地**发生，即通过如方程(6.13)的过程使悬空键成对消灭.

所产生的价变换对提供了理解硫系半导体某些重要性质的一种方法，否则要说明这些性质是很困难的。

硫系玻璃的电阻率测量一般发现费米能级很强地被钉扎在能隙中间附近。同时，这些材料是极难掺杂的。如像 $Se_{1-x-y}As_xGe_y$ 这样的多组分玻璃在电学性质上对成分在百分之几数量级上的变化是很不敏感的。但在赝能隙内存在很大态密度的电学证据明显地与磁测量相矛盾：在硫系物中寻找自由自旋真实数目的 ESR 研究和磁化率研究失败了(与非晶硅的情形明显相反)。而且涉及费米能级附近电子态的变程跳跃也没有被观察到(再次与具有被密集占据的赝能隙的非晶硅相反)。价变化对看来巧妙地把能隙中间附近(电学上活泼的)高密度的电子态与(磁学上活泼的)低浓度的未配对电子自旋协调起来了。这些态是存在的，但由于有 $U_{eff}<0$ 的方程(6.13)，它们几乎完全配对了(因而在磁学上是迟钝的，因为这些位置没有净自旋)。电子跳跃行为的缺少以及费米能级受到钉扎的倾向也是"负 U"的结果(安德森，1975；Adler 和 Yoffa，1976)，我们约定它已超出本书的范围，因为它是后来才得到的结论。然而在涉及这些固体的光学特性时应该注意一个更深一层的特征。硫系玻璃的光吸收边典型地呈现了一个指数型拖尾(例如图 6.7 中对 As_2S_3 所描述的那样)，它很宽，而且在低温下仍然存在。由于与荷电缺陷有关的内电场具有使光吸收边展宽的效果，因此上面描述的天然缺陷可以用来解释在这些玻璃中看到的指数吸收拖尾。

在讨论完四角键非晶态半导体(非晶硅)和硫系玻璃两者中的天然缺陷以后，在讨论完有助于前者的电子学应用的"有用杂质"(氢)的作用以后，我们现在对后一种非晶态固体中有用杂质的一种情况作一点快速的讨论。最简单的硫系玻璃之一是非晶态硒，而大面积硫系光电导体最熟悉的应用是在静电复印技术中。在静电复印技术中得到广泛应用的第一个光电导体事实上是非晶硒。

然而纯硒有点问题．如果加热到明显地高于室温，非晶硒倾向于晶化，而晶态硒缺乏足够的绝缘性能来保持住存在于静电复印技术的应用中的静电荷(图 1.12(*a*))．

对付这种热不稳定性再结晶的实际问题的方法是用化学的交叉键合．如早先形象化的 $Se_{1-x-y}As_xGe_y$ 共价图(图 3.7)所示，向玻璃内掺入足够浓度的三配位原子(例如砷)或四配位原子(例如锗)将把 Se_N 链编织在一起，成为一个简单的三维网络．这有效地使玻璃体稳定以防止晶化，解决了在纯硒中存在的问题．我们注意到，相对于载体玻璃的连续无规网络情况下的化学杂质在结构上的作用与氢在 $Si_{1-x}H_x$ 中的作用是相反的．在掺氢非晶硅的情况中，低配位($z=1$)元素的添加用**降低**共价图的连通性的方式来减小大量的应力，而在 $Se_{1-x-y}As_xGe_y$ 的情况下，高配位($z=3$ 和 $z=4$)元素的添加是用提高系统的共价连通性的办法来增大应力．

假设选择砷作为交叉键合的添加物("有用杂质")，究竟需要多少？即在 $Se_{1-x}As_x$ 中为了使连通性足以有效地克服热致晶化的倾向，需要多大的 x？事实上，我们发现需要量是很少的．百分之一的砷已经是**过多**了①．其理由已经(出乎意料地)在逾渗那一章的 4.6 节中阐明了．对一个长度为 N 的长链集合，逾渗阈值是 $1/N$ 的量级．因为对于硒玻璃 $N\approx 10^5$，$x\approx 10^{-2}$已足够了．确定"多少就足够了"的课题已经完成，我们的讨论也可以结束了．

参 考 文 献

Adler, D., 1980, *J. Chem. Ed.* **57**, 560.

Adler, D., and E. J. Yoffa, 1976, *Phys. Rev. Letters* **36**, 1197.

Ambegaokar, V., B. I. Halperin, and J. S. Langer, 1971, *Phys. Rev. B* **4**, 2612.

Anderson, P. W., 1975, *Phys. Rev. Letters* **34**, 953.

① 实际上，Cary Grant 在 1944 年已知道此事．

Aspnes, D. E., S. M. Kelso, C. G. Olson, and D. W. Lynch, 1982, *Phys. Rev. Letters* **48**, 1863.
Brodsky, M. H., and M. Cardona, 1978, *J. Non-Crystalline Solids* **31**, 81.
Duwez, P., 1967, in *Phase Stability in Metals and Alloys*, edited by P. S. Rudman, J. Stringer, and R. I. Jaffee, McGraw-Hill, New York, p. 521.
Hauser, J. J., 1973, *Phys. Rev. B* **8**, 3817.
Kastner, M., 1972, *Phys. Rev. Letters* **28**, 355.
Kastner, M., D. Adler, and H. Fritzsche, 1976, *Phys. Rev. Letters* **37**, 1504.
Mooser, E., and W. B. Pearson, 1960, in *Progress in Semiconductors*, Vol. 5, Wiley, New York, p. 104.
Mort, J., G. Pfister, and S. Grammatica, 1976, *Solid State Commun.* **18**, 693.
Mott, N. F., 1969, *Phil. Mag.* **19**, 835.
Pfister, G., and H. Scher, 1978, *Adv. Phys.* **27**, 747.
Phillips, J. C., 1981, *J. Non-Crystalline Solids* **43**, 37.
Pierce, D. T., and W. E. Spicer, 1972, *Phys. Rev. B* **5**, 3017.
Scher, H., and E. W. Montroll, 1975, *Phys. Rev. B* **12**, 2455.
Spear, W. E., and P. G. LeComber, 1975, *Solid State Commun.* **17**, 1193.
Tauc, J., 1974, in *Amorphous and Liquid Semiconductors*, edited by J. Tauc, Plenum, London, p. 159.
Weinstein, B. A., R. Zallen, and M. L. Slade, 1980, *J. Non-Crystalline Solids* **35**, 1255.
Zallen, R., 1968, *Phys. Rev.* **173**, 824.
Zallen, R., 1977, *Phys. Rev. B* **16**, 1426.
Zallen, R., and D. F. Blossey, 1976, in *Optical and Electrical Properties of Materials with Layered Structures*, edited by P. A. Lee, Reidel, Dordrecht, p. 231.
Zallen, R., R. E. Drews, R. L. Emerald, and M. L. Slade, 1971, *Phys. Rev. Letters* **26**, 1564.

全书参考文献

Brodsky, M. H. (editor), 1979, *Amorphous Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin.
Connell, G. A. N., and G. Lucovsky, 1978, *J. Non-Crystalline Solids* **31**, 123.
Connell, G. A. N., and R. A. Street, 1980, in *Handbook on Semiconductors*, Vol. 3, edited by S. P. Keller, North-Holland, Amsterdam, p. 689.
Hamakawa, Y. (editor), 1982, *Amorphous Semiconductor Technologies and Devices*, Ohmsha Ltd, Tokyo.
Knights, J. C., and G. Lucovsky, 1980, *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 9, 211.
Mott, N. F., and E. A. Davis, 1979, *Electronic Processes in Noncrystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford.
Paul, W., and D. A. Anderson, 1981, *Solar Energy Materials* **5**, 229.
Weaire, D., and P. C. Taylor, 1980, in *Dynamical Properties of Solids* Vol. 4, edited by G. K. Horton, and A. A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam, p. 1.

索　引

六　画

七　画

八　画

九 画

十 画

十 一 画

十 二 画

十 三 画

十 四 画

十五画以上

［Ｇｅｎｅｒａｌ　Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ］
书名＝非晶态固体物理学
作者＝
页数＝３４５
ＳＳ号＝１０１８６６７７
出版日期＝